



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CURITIBA**

GERÊNCIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
ELÉTRICA E INFORMÁTICA INDUSTRIAL - CPGEI**

RICARDO FERNANDO DOS REIS

**ELEVAÇÃO DO TEOR SUPERFICIAL DE NITROGÊNIO
NO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ISO 5832-1**

TESE DE DOUTORADO

**CURITIBA
SETEMBRO - 2007.**

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial

TESE

apresentada à UTFPR
para obtenção do título de

DOUTOR EM CIÊNCIAS

por

RICARDO FERNANDO DOS REIS

ELEVAÇÃO DO TEOR SUPERFICIAL DE NITROGÊNIO NO AÇO

INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ISO 5832-1

Banca Examinadora:

Presidente e Orientador:

Prof. Dr. Paulo César Borges

UTFPR

Examinadores:

Profa. Dra. Ana Maria Maliska

UFSC

Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

UFRN

Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde

UTFPR

Prof. Dr. Julio Cesar Klein das Neves

UTFPR

Curitiba, Setembro de 2007.

RICARDO FERNANDO DOS REIS

**ELEVAÇÃO DO TEOR SUPERFICIAL DE NITROGÊNIO NO AÇO
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ISO 5832-1**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Ciências – Área de Concentração: Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges.

CURITIBA

2007

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UTFPR – Campus Curitiba

R375e Reis, Ricardo Fernando dos
Elevação do teor superficial de nitrogênio no aço inoxidável austenítico ISO
5832-1 / Ricardo Fernando dos Reis. Curitiba. UTFPR, 2007
XXVII, 239 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Borges
Tese (Doutorado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Curitiba,
2007

Bibliografia: f. 229 – 239

1. Aço inoxidável austenítico. 3 Nitrogênio. I. Borges, Paulo César, orient.
II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. III. Título.

CDD: 672.52

A Deus;

A meus pais, João e Judith, pelo exemplo de vida e perseverança;

A minha esposa e filha, Míriam e Fernanda, pela paciência e

compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Paulo César Borges pela amizade, apoio e orientação e por acreditar e confiar no meu trabalho.

Aos Colegas do Grupo de Materiais da UTFPR pelo incentivo e colaboração e por permitirem a redução de minha carga horária durante este período. Em especial aos Professores Julio Cesar Klein das Neves pelas discussões construtivas, pela hospedagem em uma das idas a USP, pelas cópias enviadas de artigos e normas e Giuseppe Pintaúde pela colaboração na interpretação dos resultados de rugosidade e pelo contato feito junto a Denso do Brasil que possibilitou a realização dos ensaios de molhabilidade.

Aos Colegas Professores Aloísio Schuitek pela hospedagem em São Paulo, Hugo Reuters Schelin pela companhia e ajuda na busca de técnicas de medida de nitrogênio junto a USP e Walter Luís Mikos.

Aos Bolsistas de iniciação científica que trabalharam neste projeto (André Mayer, Thiago Ielen Garcia, Vinícius Gama) e ao Colega Euclides Bernardelli.

Aos chefes do Departamento Acadêmico de Mecânica (Jorge Riechi, Carlos Cziulik e Cláudio Ávila) por reconhecerem a importância deste trabalho e a todos os Funcionários Técnicos - Administrativos da UTFPR que colaboraram nesta empreitada.

Aos Colegas da USP: Professora Izabel Fernanda Machado pelo incentivo e artigos fornecidos, Professor Nemitala Added pela tentativa de quantificação de nitrogênio utilizando RBS, Doutoranda Diana López pelas medidas de nitrogênio por WDS, Alexandre Farina pela obtenção do diagrama de solubilidade empregando ThermoCalc®.

A Professora Ana Maria Maliska (UFSC) e toda sua equipe pela utilização do MEV e DRX e Professora Karin Soldatelli Borsato (PUC-PR) pela disponibilização do microdurômetro.

Gostaria de agradecer também a Villares Metals pela doação do material empregado na pesquisa; a SOCIESC (Joinville-SC) pela utilização dos banhos de sais, a Denso do Brasil pelas medidas de molhabilidade e a SpectroScan pelo empréstimo do ferritoscópio e todo apoio disponibilizado.

A todos aqueles que, de alguma maneira possam ter sido esquecidos, meu muito obrigado.

LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xxiii
RESUMO.....	xxv
<i>ABSTRACT</i>	xxvii
Capítulo 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 INOVAÇÃO E OBJETIVOS.....	6
1.2 DELINEAMENTO DA TESE.....	8
Capítulo 2: BIOMATERIAIS.....	11
2.1 UTILIZAÇÃO DOS BIOMATERIAIS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS.....	13
2.2 FALHAS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS.....	13
2.3 SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS.....	16
2.4 PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS.....	18
2.5 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	20
2.5.1 Difusão em Aços Inoxidáveis.....	23
2.5.2 Sistemas de Interesse.....	28
2.5.2.1 Sistema binário Fe-Ni.....	28
2.5.2.2 Sistema binário Fe-Cr.....	29
2.5.2.3 Sistema ternário Fe-Cr-Ni.....	30
2.5.3 Precipitação de Fases Intermetálicas.....	36
2.5.3.1 Formação de fase sigma (σ).....	36
2.5.3.2 Formação de fase qui (χ).....	37
2.5.3.3 Formação de fase de Laves (η).....	38
2.6 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS COM ELEVADO TEOR DE NITROGÊNIO.....	38
2.6.1 Sistema Binário Fe-N.....	41
2.6.1.1 Fase γ' (Fe_4N).....	42

2.6.1.2	Fase ε ($\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$).....	42
2.6.1.3	Fase ξ (Fe_2N).....	43
2.6.1.4	Fase α'' (Fe_{16}N_2).....	43
2.6.2	Fases que Ocorrem no Sistema Fe-Cr-Ni-N.....	43
2.6.2.1	Precipitação contínua.....	46
2.6.2.2	Precipitação descontínua.....	47
2.6.3	Efeitos do Nitrogênio nas Características dos Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	49
2.7	IMPORTANCIA DA NATUREZA DA SUPERFICIE DO BIOMATERIAL UTILIZADO COMO IMPLANTE.....	58
2.7.1	Método da Gota Sésil.....	59
Capítulo 3:	FUNDAMENTOS: NITRETAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO.	61
3.1	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS DE NITRETAÇÃO.....	61
3.1.1	Características dos Processos Convencionais de Nitretação	62
3.1.2	Técnicas Convencionais de Nitretação.....	65
3.1.2.1	Nitretação líquida.....	65
3.1.2.2	Nitretação gasosa.....	65
3.2	NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	66
3.2.1	Descarga Luminescente Anormal (DLA).....	68
3.2.2	Principais Fenômenos em um Plasma Pouco Ionizado.....	68
3.2.2.1	Ionização.....	69
3.2.2.2	Dissociação.....	69
3.2.2.3	Excitação.....	70
3.2.2.4	Relaxação.....	70
3.2.2.5	Recombinação.....	71
3.2.3	A Região Catódica.....	71
3.2.4	Mecanismos de Formação da Camada Nitretada.....	73
3.2.5	Crescimento da Camada Nitretada.....	74
3.2.6	Características da Camada Nitretada.....	75
3.2.7	Parâmetros do Processamento a Plasma e seu Efeito Sobre a Camada Nitretada.....	77

3.2.7.1	Tempo de tratamento.....	77
3.2.7.2	Temperatura de tratamento.....	78
3.2.7.3	Atmosfera.....	81
3.2.7.4	Geometria da amostra.....	83
3.2.8	Vantagens do Processo de Nitretação por Plasma.....	84
3.3	SOLUBILIZAÇÃO.....	85
3.3.1	Solubilidade de Nitrogênio em Aços.....	85
3.3.2	Tratamento Térmico de Solubilização.....	88
Capítulo 4:	MATERIAIS E MÉTODOS.....	91
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	91
4.2	MATERIAL.....	95
4.3	NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS.....	96
4.4	TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO.....	99
4.5	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	101
4.6	TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	102
4.6.1	Microscopia Óptica.....	102
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	102
4.6.3	Microdureza Vickers.....	102
4.6.4	Medidas de Tamanho de Grão.....	104
4.6.5	Difratometria de Raios – X.....	104
4.6.6	Avaliação da Variação de Massa.....	104
4.6.7	Avaliação do Nitrogênio Incorporado.....	105
4.6.8	Medidas Magnéticas.....	105
4.6.9	Técnicas de Avaliação Superficial.....	105
4.6.9.1	Avaliação da rugosidade.....	105
4.6.9.2	Avaliação da molhabilidade pelo método da gota séssil.....	106
Capítulo 5:	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	109
5.1	CONDIÇÃO DE FORNECIMENTO.....	109
5.2	TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO.....	111
5.2.1	Nitretação a 630 °C.....	113
5.2.1.1	Análise microestrutural e de fases.....	113
5.2.1.2	Evolução da camada nitretada.....	126

5.2.1.3	Variação de massa.....	128
5.2.1.4	Microdureza.....	128
5.2.2	Nitretação a 750 °C.....	129
5.2.2.1	Análise microestrutural e de fases.....	129
5.2.2.2	Evolução da camada nitretada.....	147
5.2.2.3	Variação de massa.....	152
5.2.2.4	Microdureza.....	153
5.2.3	Nitretação a 870 °C.....	154
5.2.3.1	Análise microestrutural e de fases.....	154
5.2.3.2	Evolução da camada nitretada.....	167
5.2.3.3	Variação de massa.....	171
5.2.3.4	Microdureza.....	172
5.2.4	Influência da Temperatura.....	172
5.2.4.1	Análise microestrutural e de fases.....	173
5.2.4.2	Evolução da camada nitretada.....	175
5.2.4.3	Variação de massa.....	181
5.2.4.4	Microdureza.....	182
5.2.5	Resumo das Principais Observações Referentes ao Processamento a Plasma em Temperaturas Elevadas.....	183
5.3	TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO.....	190
5.3.1	Definição das Condições de Nitretação a Serem Solubilizadas.....	190
5.3.2	Estudo dos Parâmetros de Solubilização.....	191
5.3.2.1	Definição da temperatura de solubilização.....	191
5.3.2.2	Definição do tempo de solubilização.....	196
5.3.2.2.1	Estudo do tempo de solubilização para a <u>condição A3</u>	197
5.3.2.2.2	Estudo do tempo de solubilização para a <u>condição B3</u>	200
5.3.2.2.3	Estudo do tempo de solubilização para a <u>condição C1</u>	204
5.3.2.3	Resumo dos parâmetros definidos para a solubilização.....	209
5.3.3	Resultados Obtidos para as Amostras Solubilizadas.....	209
5.3.3.1	<u>Condição A3E</u>	209
5.3.3.2	<u>Condição B3D</u>	211
5.3.3.3	<u>Condição C1D</u>	212

5.3.4	Efeitos do Processamento nas Características do Aço ISO 5832-1.....	214
5.4	EFEITOS DO PROCESSAMENTO NAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS.....	215
5.4.1	Avaliação da Rugosidade.....	215
5.4.2	Avaliação da Molhabilidade.....	216
Capítulo 6:	CONCLUSÕES.....	219
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	223
	APÊNDICE A.....	225
	APÊNDICE B.....	227
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	229

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Exemplos de aplicações de próteses no corpo humano.....	3
Figura 2.1	Falhas em implantes cirúrgicos.....	14
Figura 2.2	Diagrama Fe-Ni.....	29
Figura 2.3	Diagrama Fe-Cr.....	30
Figura 2.4	Seção isotérmica a 1300 °C do ternário Fe-Cr-Ni.....	31
Figura 2.5	Seção isotérmica a 1200 °C do ternário Fe-Cr-Ni.....	32
Figura 2.6	Seção isotérmica a 1100 °C do ternário Fe-Cr-Ni.....	33
Figura 2.7	Seção isotérmica a 1000 °C do ternário Fe-Cr-Ni.....	33
Figura 2.8	Seção isotérmica a 650 °C do ternário Fe-Cr-Ni.....	34
Figura 2.9	Diagrama de Espy.....	35
Figura 2.10	Coefficiente de Hall-Petch em função do teor de nitrogênio.....	39
Figura 2.11	Diagrama de equilíbrio Fe-N.....	41
Figura 2.12	Curva de solubilidade do nitrogênio para um aço inoxidável do sistema Fe-Cr-Ni.....	44
Figura 2.13	Modelo de precipitado com relações de coerência com a matriz	46
Figura 2.14	Modelo de precipitação descontínua.....	48
Figura 2.15	Modelo de ocorrência de precipitação descontínua.....	49
Figura 2.16	Efeito da adição de nitrogênio em solução sólida no aço inoxidável austenítico.....	51
Figura 2.17	Dureza dos aços UNS S30403 e UNS S31803, como função do teor de nitrogênio.....	51
Figura 2.18	Efeito do encruamento no limite de escoamento do aço Fe-18Cr-(7-18Mn).....	53
Figura 2.19	Energia de falha de empilhamento de dois aços inoxidáveis em função do teor de nitrogênio.....	54
Figura 2.20	Efeito do teor de nitrogênio na taxa de corrosão em frestas em NaCl a 3,5%.....	56
Figura 2.21	Influência dos elementos de liga na tendência do potencial de pite de aços inoxidáveis austeníticos em solução salina.....	57

Figura 2.22	Representação das forças envolvidas na determinação do ângulo de contato de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida e os componentes da tensão superficial em equilíbrio no plano do substrato: γ representa a tensão superficial.....	60
Figura 3.1	Diagrama de Leher relacionando a proporção de amônia na mistura gasosa com as fases presentes em equilíbrio na superfície do ferro.....	63
Figura 3.2	Perfil de dureza esquemático para elementos com diferentes afinidades pelo nitrogênio. (a) forte interação, (b) média interação, (c) fraca interação.....	65
Figura 3.3	Curva característica tensão vs Corrente de uma descarga luminescente.....	67
Figura 3.4	Distribuição de potencial elétrico de uma descarga de regime anormal.....	68
Figura 3.5	Representação esquemática das principais interações plasma / superfície do cátodo: (a) Íons ou elétrons do cátodo podem ser ejetados; (b) os íons incidentes podem ser refletidos ou (c) implantados no cátodo.....	72
Figura 3.6	Mecanismo de formação de nitretos segundo o modelo de Kölbel.....	74
Figura 3.7	Perfil de nitrogênio de um aço AISI 304L nitretado por diferentes tempos a 450 °C.....	78
Figura 3.8	Energia livre de formação dos nitretos.....	79
Figura 3.9	Proporção de fases em função da temperatura de nitretação. (a) Fases a base de ferro; (b) Fases a base de cromo.....	80
Figura 3.10	Perfil de microdureza de um aço AISI 316L nitretado em diferentes temperaturas por 5 horas.....	81
Figura 3.11	Perfil de nitrogênio de um aço AISI 304L nitretado com diferentes atmosferas por 3 horas a 450 °C.....	82
Figura 3.12	Efeito da Geometria no aquecimento da amostra. (A) amostra com relação A/V grande (aquecimento rápido), (B) amostra com relação A/V pequena (aquecimento lento).....	84

Figura 3.13	Influência de elementos de liga na solubilidade do N nas ligas Fe-18Cr-8Ni a 1600°C e pressão de 0,1 MPa.....	87
Figura 3.14	Limite de solubilidade do nitrogênio na austenita para ligas do sistema Fe-Cr-N. Os valores indicados nas curvas representam o teor de cromo da liga.....	88
Figura 4.1	Condições de tratamento por plasma: tempo e temperatura.....	94
Figura 4.2	Condições do tratamento de solubilização: tempo e temperatura.....	94
Figura 4.3	Esquema do dispositivo experimental de nitretação.....	97
Figura 4.4	Exemplo da distribuição das medidas de microdureza.....	103
Figura 5.1	Micrografia da <u>condição F</u>	110
Figura 5.2	Difratograma (radiação CuK α) da <u>condição F</u> . γ indica os picos de difração de raios-X da austenita.....	110
Figura 5.3	Curvas de resfriamento para os tratamentos realizados nas diferentes temperaturas (630, 750 e 870 °C) até 300 °C.....	112
Figura 5.4	Micrografia da <u>condição A1</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	114
Figura 5.5	Difratograma da <u>condição A1</u> (região A).....	115
Figura 5.6	Micrografia da <u>condição A1</u> . Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície	116
Figura 5.7	Difratograma da <u>condição A1</u> (região B).....	117
Figura 5.8	Micrografia da <u>condição A3</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	118
Figura 5.9	Micrografia da <u>condição A3</u> . Detalhe da região A. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície	118
Figura 5.10	Difratograma da <u>condição A3</u> (região A).....	119
Figura 5.11	Micrografia da <u>condição A3</u> . Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície	119
Figura 5.12	Difratograma da <u>condição A3</u> (região B).....	120
Figura 5.13	Difratograma da <u>condição A3</u> (região C).....	120
Figura 5.14	Micrografia da <u>condição A5</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	122
Figura 5.15	Difratograma da <u>condição A5</u> (região A).....	123

Figura 5.16	Difratograma da <u>condição A5</u> (região B).....	124
Figura 5.17	Difratograma da <u>condição A5</u> (região C).....	124
Figura 5.18	Espessura da camada composta. Efeito do tempo a 630 °C.....	127
Figura 5.19	Espessura da camada composta <i>vs</i> (Tempo de nitretação) ^{1/2} a 630 °C.....	127
Figura 5.20	Variação percentual de massa. Efeito do tempo a 630 °C.....	128
Figura 5.21	Perfil de microdureza Vickers. Efeito do tempo a 630 °C.....	129
Figura 5.22	Micrografia da <u>condição B1</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	130
Figura 5.23	Difratograma da <u>condição B1</u> (região A).....	131
Figura 5.24	Micrografia da <u>condição B1</u> . Detalhe da região A. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície	131
Figura 5.25	Difratograma da <u>condição B1</u> (região B).....	132
Figura 5.26	Precipitação descontínua ocorrida na <u>condição B1</u> . Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	133
Figura 5.27	Difratograma da <u>condição B1</u> (região C).....	135
Figura 5.28	Micrografia da <u>condição B3</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	136
Figura 5.29	Difratograma da <u>condição B3</u> (região A).....	137
Figura 5.30	Difratograma da <u>condição B3</u> (região B).....	138
Figura 5.31	Variações morfológicas na precipitação de CrN ocorridas na <u>condição B3</u> . Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	139
Figura 5.32	Precipitação contínua de CrN ocorrida na <u>condição B3</u> . Detalhe da precipitação contínua - região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície	140
Figura 5.33	Difratograma da <u>condição B3</u> (região C).....	141
Figura 5.34	Micrografia da <u>condição B5</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	141
Figura 5.35	Difratograma da <u>condição B5</u> (região A).....	142
Figura 5.36	Difratograma da <u>condição B5</u> (região B).....	143

Figura 5.37	Precipitação descontínua de CrN ocorrida na <u>condição B5</u> . Início da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	144
Figura 5.38	Precipitação contínua de CrN ocorrida na <u>condição B5</u> . Final da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	145
Figura 5.39	Difratograma da <u>condição B5</u> (região C).....	146
Figura 5.40	Espessura da camada composta. Efeito do tempo a 750 °C.....	148
Figura 5.41	Espessura da camada composta vs (Tempo de nitretação) ^{1/2} a 750 °C.....	149
Figura 5.42	Espessura da camada de difusão vs (Tempo de nitretação) ^{1/2} a 750 °C.....	150
Figura 5.43	Espessura da camada nitretada vs (Tempo de nitretação) ^{1/2} a 750 °C.....	151
Figura 5.44	Variação percentual de massa. Efeito do tempo a 750 °C.....	152
Figura 5.45	Perfil de microdureza Vickers. Efeito do tempo a 750 °C.....	153
Figura 5.46	Micrografia da <u>condição C1</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	155
Figura 5.47	Difratograma da <u>condição C1</u> (região A).....	155
Figura 5.48	Difratograma da <u>condição C1</u> (região B).....	156
Figura 5.49	Precipitação contínua de CrN ocorrida na <u>condição C1</u> . Região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	157
Figura 5.50	Morfologia da precipitação contínua ocorrida na <u>condição C1</u> . Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	158
Figura 5.51	Difratograma da <u>condição C1</u> (região C).....	158
Figura 5.52	Micrografia da <u>condição C3</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	159
Figura 5.53	Difratograma da <u>condição C3</u> (região A).....	160
Figura 5.54	Difratograma da <u>condição C3</u> (região B).....	161

Figura 5.55	Variações morfológicas na precipitação de CrN (<u>condição C3</u>). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	161
Figura 5.56	Morfologia da precipitação contínua (<u>condição C3</u>). Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	162
Figura 5.57	Difratograma da <u>condição C3</u> (região C).....	163
Figura 5.58	Micrografia da <u>condição C5</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	163
Figura 5.59	Difratograma da <u>condição C5</u> (região A).....	164
Figura 5.60	Difratograma da <u>condição C5</u> (região B).....	165
Figura 5.61	Detalhe da morfologia da precipitação contínua de Cr ₂ N ocorrida para a <u>condição C5</u> . Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície	166
Figura 5.62	Difratograma da <u>condição C5</u> (região C).....	166
Figura 5.63	Espessura da camada composta. Efeito do tempo a 870 °C.....	168
Figura 5.64	Espessura da camada composta <i>vs</i> (Tempo de nitretação) ^{1/2} a 870 °C.....	169
Figura 5.65	Espessura da camada de difusão <i>vs</i> (Tempo de nitretação) ^{1/2} a 870 °C.....	170
Figura 5.66	Espessura da camada nitretada <i>vs</i> (Tempo de nitretação) ^{1/2} a 870 °C.....	170
Figura 5.67	Variação percentual de massa. Efeito do tempo a 870 °C.....	171
Figura 5.68	Perfil de microdureza Vickers. Efeito do tempo a 870 °C.....	172
Figura 5.69	Esquema de morfologia dos nitretos de cromo ao longo da camada nitretada. S indica a direção da superfície.....	174
Figura 5.70	Crescimento da camada de compostos. Efeito da temperatura...	176
Figura 5.71	Crescimento da camada nitretada. Efeito da temperatura.....	177
Figura 5.72	Espessura da camada nitretada ($\ln d^2$) <i>vs</i> Temperatura de nitretação (1/T) para 1 h de processamento.....	178
Figura 5.73	Espessura da camada nitretada ($\ln d^2$) <i>vs</i> Temperatura de nitretação (1/T) para 3 h de processamento.....	178

Figura 5.74	Espessura da camada nitretada ($\ln d^2$) vs Temperatura de nitretação (1/T) para 5 h de processamento.....	179
Figura 5.75	Variação percentual de massa. Efeito da temperatura.....	182
Figura 5.76	Perfil de microdureza Vickers. Efeito da temperatura em diferentes tempos de nitretação. (a) 1h, (b) 3h e (c) 5h.....	183
Figura 5.77	Micrografia da <u>condição C1A</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	192
Figura 5.78	Micrografia da <u>condição C1B</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície. A – Precipitados no interior dos grãos; B – Ataque intergranular.....	193
Figura 5.79	Micrografia da <u>condição C1C</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	194
Figura 5.80	Difratograma obtido para a <u>condição C1C</u>	194
Figura 5.81	Limite de solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à precipitação de nitretos para o aço ISO 5832-1.....	196
Figura 5.82	Efeito da temperatura de solubilização nos valores de microdureza da <u>condição C1</u>	197
Figura 5.83	Micrografia da <u>condição A3F</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	198
Figura 5.84	Micrografia da <u>condição A3F</u> (ataque intenso). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície	198
Figura 5.85	Micrografia da <u>condição A3E</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	199
Figura 5.86	Micrografia da <u>condição A3E</u> (ataque intenso). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície. As alterações observadas na coloração dos grãos se devem à diferença de orientação cristalográfica.....	199
Figura 5.87	Difratograma obtido para a <u>condição A3E</u>	200
Figura 5.88	Efeito do tempo de solubilização nos valores de microdureza da <u>condição A3</u>	201
Figura 5.89	Micrografia da <u>condição B3F</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	201

Figura 5.90	Micrografia da <u>condição B3E</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	202
Figura 5.91	Micrografia da <u>condição B3D</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	203
Figura 5.92	Micrografia da <u>condição B3D</u> (ataque intenso). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície. As alterações observadas na coloração dos grãos se devem à diferença de orientação cristalográfica.....	203
Figura 5.93	Difratograma obtido para a <u>condição B3D</u>	204
Figura 5.94	Efeito do tempo de solubilização nos valores de microdureza da <u>condição B3</u>	205
Figura 5.95	Micrografia da <u>condição C1F</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	205
Figura 5.96	Micrografia da <u>condição C1E</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	206
Figura 5.97	Micrografia da <u>condição C1D</u> . Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.....	207
Figura 5.98	Micrografia da <u>condição C1D</u> (ataque intenso). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície. As alterações observadas na coloração dos grãos se devem à diferença de orientação cristalográfica.....	207
Figura 5.99	Difratograma obtido para a <u>condição C1D</u>	208
Figura 5.100	Efeito do tempo de solubilização nos valores de microdureza da <u>condição C1</u>	208
Figura 5.101	Perfil de microdureza para a <u>condição A3E</u>	210
Figura 5.102	Perfil de microdureza para a <u>condição B3D</u>	211
Figura 5.103	Perfil de microdureza para a <u>condição C1D</u>	212
Figura 5.104	Microdureza em função do teor de nitrogênio para o aço ISO 5832-1.....	213
Figura A. 1	Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa M_1 para um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$	226

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição química da liga Ti-6Al-4V.....	19
Tabela 2.2	Composição química da liga Co-Cr-Mo.....	20
Tabela 2.3	Composição do aço ABNT 316L.....	20
Tabela 2.4	Composição química do aço ISO 5832-1.....	22
Tabela 2.5	Coefficiente de difusão do nitrogênio (<i>D</i>) na ferrita (α) e na austenita (γ).....	25
Tabela 2.6	Coefficientes de difusão do nitrogênio (<i>D</i>) na austenita em diferentes ligas.....	26
Tabela 2.7	Parâmetros de rede da fase sigma.....	37
Tabela 2.8	Composição química do aço ISO 5832-9.....	40
Tabela 2.9	Entalpias de formação de alguns nitretos e carbonetos que ocorrem em aços inoxidáveis.....	45
Tabela 2.10	Propriedades mecânicas de materiais utilizados como biomaterial.....	55
Tabela 3.1	Energia de ionização para diferentes átomos e moléculas.....	70
Tabela 3.2	Resultados de microdureza para diferentes condições de processamento.....	83
Tabela 4.1	Composição química do aço utilizado na pesquisa.....	96
Tabela 4.2	Parâmetros do processamento a plasma.....	99
Tabela 5.1	Microdureza Vickers e diâmetro médio de grão (<u>condição F</u>)....	111
Tabela 5.2	Fases identificadas por DRX na nitretação a 630 °C.....	125
Tabela 5.3	Diâmetro médio de grão vs Tempo de nitretação a 630 °C.....	125
Tabela 5.4	Espessura da camada nitretada a 630 °C vs Tempo de nitretação.....	126
Tabela 5.5	Composição química da matriz localizada próxima a precipitação lamelar de CrN (<u>condição B1</u> – região B).....	134
Tabela 5.6	Composição química da matriz localizada próxima a precipitação contínua de CrN (<u>condição B3</u> – região B).....	139
Tabela 5.7	Fases identificadas por DRX na nitretação a 750 °C.....	146
Tabela 5.8	Diâmetro médio de grão vs Tempo de nitretação a 750 °C.....	147

Tabela 5.9	Espessura da camada nitretada a 750 °C vs Tempo de nitretação.....	147
Tabela 5.10	Composição química da matriz localizada próxima a precipitação lamelar de CrN (<u>condição C1</u> – região A).....	156
Tabela 5.11	Fases identificadas por DRX na nitretação a 870 °C.....	167
Tabela 5.12	Diâmetro médio de grão vs Tempo de nitretação a 870 °C.....	167
Tabela 5.13	Espessura da camada nitretada a 870 °C vs Tempo de nitretação.....	168
Tabela 5.14	Valor calculado para Q_d	179
Tabela 5.15	Composição química da matriz localizada próxima à precipitação contínua de CrN (<u>condição C1A</u>).....	192
Tabela 5.16	Composição química da matriz localizada próxima a precipitados formados no interior dos grãos (<u>condição C1B</u>).....	193
Tabela 5.17	Composição química da matriz (<u>condição C1C</u>).....	195
Tabela 5.18	Condições de solubilização para as amostras nitretadas.....	209
Tabela 5.19	Resultados obtidos para a <u>condição A3E</u>	210
Tabela 5.20	Resultados obtidos para a <u>condição B3D</u>	211
Tabela 5.21	Resultados obtidos para a <u>condição C1D</u>	212
Tabela 5.22	Características das condições obtidas e de fornecimento.....	214
Tabela 5.23	Rugosidade superficial antes e após plasma.....	216
Tabela 5.24	Ângulo de molhabilidade. Efeito da rugosidade.....	216
Tabela 5.25	Ângulo de molhabilidade. Efeito da composição química.....	217

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

σ	Fase sigma
χ	Fase qui
η	Fase de laves
ε	Nitreto Fe ₂₋₃ N
ξ	Nitreto Fe ₂ N
φ	Matriz empobrecida
β	Precipitado
δ	% volumétrica de ferrita
θ	Ângulo de molhabilidade
φ'	Matriz supersaturada
σ_R	Limite de resistência
σ_y	Limite de escoamento
A	Área
$A\%$	Alongamento
AISI	The American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
C_{cr}	Concentração crítica
Cr_2N	Nitreto de cromo
CrN	Nitreto de cromo
C_s	Concentração superficial
D	Coefficiente de difusão
d	Diâmetro de grão
DC	Direct Current – Corrente Contínua
DLA	Descarga Luminescente Anormal
D_0	Constante pré-exponencial independente da temperatura
DRX	Difração de raios - X
EDE	Energia de defeito de empilhamento
EFA	Energia de falha de empilhamento
HA	Hidroxiapatita

I	Potencial de ionização
ISO	International Organization for Standardization
J	Fluxo difusivo
K	Coefficiente de interação
M	Massa
m	Martensita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
P_{N_2}	Pressão parcial de nitrogênio
PRE	Pitting resistance equivalent
PREN	Pitting resistance equivalent number
Q_d	Energia de ativação para a difusão
R	Constante dos gases
T	Temperatura
t	Tempo
V_p	Potencial de plasma
vs	Versus
x	Espessura
y	Número de maclas por milímetro
α	Ferrita
α''	Nitreto $Fe_{16}N_2$
γ	Austenita
γ'	Nitreto Fe_4N
γ_N	Austenita expandida

A introdução de nitrogênio em aços inoxidáveis vem sendo estudada desde 1925. Quando presente em solução sólida propicia alguns efeitos como: aumento da resistência mecânica, dureza, resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão. Embora os efeitos benéficos do nitrogênio sobre as propriedades dos aços sejam conhecidos, a introdução desse elemento em teores elevados não é trivial. No presente trabalho, discute-se uma seqüência de processamento envolvendo a nitretação a plasma e a solubilização, objetivando o enriquecimento superficial de nitrogênio em um aço inoxidável austenítico (ISO 5832-1). Para a nitretação, foram estudadas três temperaturas (630, 750 e 870 °C) e três tempos (1h, 3h e 5h), totalizando nove diferentes condições de nitretação. Os parâmetros de solubilização foram definidos de forma a se obter uma camada com nitrogênio em solução sólida. Após o processamento, as amostras foram caracterizadas por microdureza, difratometria de Raios – X, microscopia ótica e eletrônica de varredura, medidas de tamanho de grão, variação de massa, espectroscopia de dispersão de energia (EDS), espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS), medidas magnéticas e de rugosidade superficial. Constatou-se que nas nitretações realizadas em temperaturas elevadas (750 e 870 °C), o crescimento da camada de compostos apresenta comportamento difusivo e que o aumento da temperatura gera a formação de menores quantidades de nitretos de cromo, promovendo também o desaparecimento dos nitretos de ferro da superfície do material. Os parâmetros de solubilização são dependentes da espessura, da morfologia e da estabilidade dos nitretos presentes na camada de nitretos. Verificou-se também que o processamento a plasma de amostras polidas ($R_a = 0,07 \mu\text{m}$) na configuração cátodo causa aumento da rugosidade, entretanto não afeta os valores de molhabilidade. Após a solubilização obteve-se camada de até 450 μm com 0,45 % em peso de nitrogênio, modificando o valor inicial do PREN de 28,11 para 34,11. Esta modificação indica ganho de resistência à corrosão por pite. A camada enriquecida com nitrogênio teve aumento da dureza, de 208 para 271 $\text{HV}_{0,05}$.

Palavras chave: Modificação de superfície, Processo, Aço inoxidável, ISO 5832-1, Biomateriais, Nitretação a plasma.

ABSTRACT

The insertion of nitrogen in stainless steel has been studied since 1925. When in solid solution it produces a few effects such as: increase in mechanical strength, hardness, resistance to fatigue, to wear and corrosion. Although benefic effects of nitrogen on the proprieties of steel are well known, the introduction of this element in high amounts is not trivial. The present work discussed a sequence of procedures involving plasma nitriding and solubilization, aiming at superficial enrichment of nitrogen in commercial austenitic stainless steel (ISO 5832-1). Three nitriding temperatures (630, 750 and 870 °C) and three times (1h, 3h and 5h) were studied, totaling nine different nitriding conditions. For three of these, solubilization parameters were studied, aiming at obtaining layers with nitrogen in solid solution. After processing, the samples were characterized by microhardness, X - ray diffraction, optical and electronic microscopy, grain size measurement, mass variation, energy dispersive spectrometry (EDS), wavelength dispersive spectrometry (WDS), magnetic and superficial roughness measurements. It was verified that for nitriding in elevated temperatures (750 and 870 °C) the growth of the compound layer presented diffusive behavior and that the increase in temperature formed smaller amounts of chromium nitrides, also promoting the disappearance of iron nitrides from the surface of the material. The solubilization parameters depend on the thickness, morphology and stability of the nitrides present in the nitride layer. It was also verified that the glow discharge processing of polished samples ($R_a = 0.07 \mu\text{m}$) in the cathode configuration increased roughness, however it did not affect the wetting angle. According to this processing route, layers enriched with 0.45% wt of nitrogen were obtained for depths up to 450 μm , inducing the initial value of PREN (28.11) to increase to 34.11. This modification indicated improved pitting corrosion resistance. The hardness of the material also significant increased, from 208 to 271 $\text{HV}_{0.05}$.

Keywords: Surface modification, Process, Stainless steel, ISO 5832-1, Biomaterials, Plasma nitriding.

Capítulo 1:

INTRODUÇÃO

Nas diversas especialidades da medicina utilizam-se materiais metálicos ou não metálicos com diferentes fins: instrumental cirúrgico, fios para suturas, implantes cirúrgicos para consolidação de fraturas ósseas ou recomposição de partes afetadas do corpo humano em cirurgia corretiva, válvulas, marcapassos, entre outros.

A ortopedia utiliza materiais metálicos para consolidação de fraturas ósseas ou a combinação de materiais metálicos e poliméricos, como polietileno de alta densidade, em articulações artificiais. Esses materiais, além de suas propriedades mecânicas e fisiológicas (tolerância pelo organismo humano e atoxidez sobre os tecidos dos produtos de corrosão), devem ser resistentes à ação corrosiva dos líquidos que os cercam, (solução com cerca de 1% de cloreto de sódio). Além disso, devido às solicitações mecânicas, devem ser resistentes ao desgaste, à fadiga, à corrosão sob tensão, à corrosão sob fadiga e à tribocorrosão. Estes implantes cirúrgicos, se não forem devidamente especificados para um adequado uso, podem ocasionar problemas de corrosão com sérias implicações para o paciente (GENTIL, 1996; CHOEFI *et al*, 1997).

A degradação de implantes metálicos no interior do corpo humano é indesejável por duas principais razões: o processo de degradação pode prejudicar a integridade estrutural do implante e também os produtos liberados no processo de degradação podem culminar em reações biológicas adversas no paciente implantado. Essa degradação pode, por exemplo, ser resultado do processo de corrosão do metal do implante. A corrosão pode afetar uniformemente a superfície do implante (corrosão generalizada) ou localizadamente, afetando regiões específicas onde o fluido corpóreo fica estagnado (corrosão em frestas) ou sítios aleatórios na superfície do metal (corrosão por pite). Além disso, a combinação do processo eletroquímico da corrosão e esforços mecânicos cíclicos pode acelerar a liberação de partículas e íons metálicos, levando à falha prematura do implante.

A Figura 1.1 ilustra alguns exemplos de próteses passíveis de utilização no corpo humano.

Dentre os materiais utilizados em ortopedia destacam-se os aços inoxidáveis austeníticos, o titânio e suas ligas e as ligas a base de cobalto. Os aços inoxidáveis apresentam custo menor, quando comparado aos outros materiais, razão pela qual são bastante empregados para a confecção de implantes ortopédicos (AIDAR *et al*, 1996).

Os aços inoxidáveis austeníticos devem sua resistência à corrosão à formação de um filme superficial protetor de óxido de cromo (Cr_2O_3), denominado filme passivo, que adere à superfície do metal, mantendo a liberação de íons em níveis muito baixos. Apesar da alta resistência à corrosão generalizada, esses aços são susceptíveis à corrosão localizada, por pite ou em frestas.

Embora bastante utilizados, os aços inoxidáveis podem ter suas propriedades mecânicas e de corrosão melhoradas, de modo a possibilitar uma aplicação mais ampla e mais segura como biomaterial. Esta necessidade pode ser visualizada na pesquisa de Rimnac (1991), onde são apresentados três casos de falhas mecânicas. No primeiro caso é reportada uma análise de falha de uma prótese de quadril onde o material empregado era o aço inoxidável austenítico 316L. A conclusão da análise foi de que, além de problemas relativos ao projeto da prótese, o aço empregado não era adequado em razão de sua baixa resistência mecânica. A solução indicada foi a da substituição do 316L por uma liga de maior resistência mecânica. Tal substituição, muito provavelmente por uma liga de Ti ou CrCoMo, acarretaria em elevação significativa nos custos de produção da

prótese em questão. Nos outros dois casos relatados os motivos das falhas foram, respectivamente, o projeto inadequado e problemas de tecnologia de fabricação das próteses, sendo os materiais utilizados, na ordem, liga de titânio (Ti-6Al-4V) e liga de cobalto.

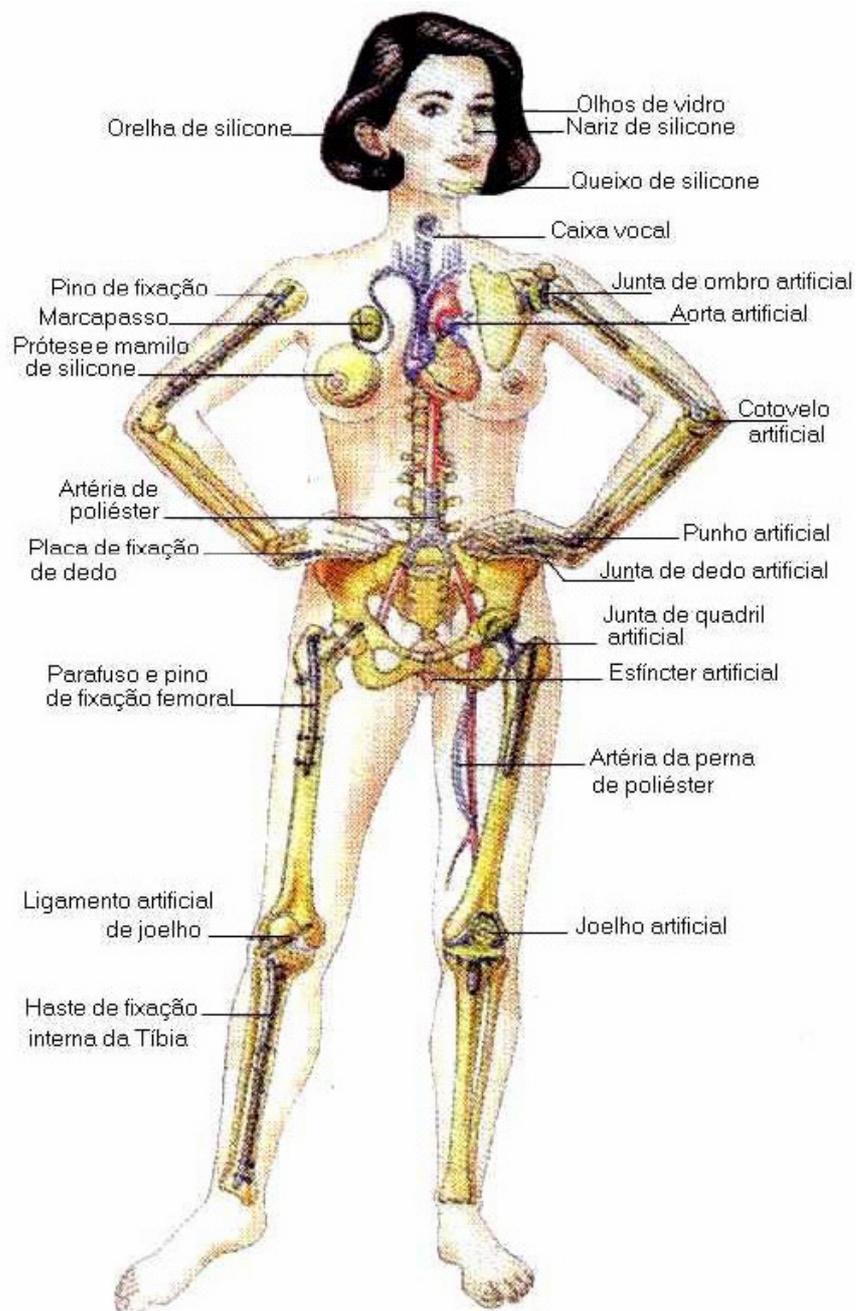


Figura 1.1: Exemplos de aplicações de próteses no corpo humano (HUMPHREYS, 2000).

Uma possibilidade de melhoria das propriedades mecânicas e de corrosão do aço inoxidável consiste na adição de nitrogênio em solução sólida neste material. O nitrogênio causa aumento da resistência à corrosão, causa também aumento nas resistências à fluência e à fadiga, além de aumentar os limites de escoamento e de resistência (BABA *et al*, 2002; VOGT, 2001; SIMMONS, 1996; MACHADO & PADILHA, 2001).

Embora os efeitos benéficos do nitrogênio sobre as propriedades dos aços são conhecidos, a introdução desse elemento em teores elevados nos aços tem sido um dos grandes desafios tecnológicos, e que frequentemente inviabilizam a obtenção destes materiais com propriedades excepcionais (AIDAR *et al*, 1996).

O nitrogênio apresenta baixa solubilidade no Fe líquido e sua solubilidade diminui ainda mais na ferrita delta. Na passagem do estado líquido para o sólido, o nitrogênio é liberado na forma de bolhas impedindo sua incorporação no aço sólido. Há duas maneiras de aumentar a solubilidade do nitrogênio no aço: aumentando a pressão sob o qual o aço é processado ou adicionando elementos de liga que atuam positivamente sobre a solubilidade deste elemento. Esses têm sido os procedimentos utilizados para se obter aços de alto teor de nitrogênio (SIMMONS, 1996; GAVRILJUK & BERNS, 1999).

Os aços de elevado teor de nitrogênio fabricados por rotas que envolvem a fusão e a solidificação do material podem ser obtidos em equipamentos pressurizados, em que pressões elevadas garantem a retenção daquele elemento no banho líquido. Esses aços têm custo elevado e o ganho de propriedades pode, em muitos casos, não apresentar uma relação custo benefício favorável (SILVA JR, 2000).

Dois são os mecanismos básicos segundo os quais o nitrogênio pode ser introduzido na liga fundida. Numa primeira situação, o nitrogênio é introduzido via reação na interface metal líquido / gás injetado: $N_2 \Rightarrow 2N$. A molécula diatômica de gás N_2 dissocia-se e é então absorvida no fundido como nitrogênio atômico. Em um segundo mecanismo, o nitrogênio é introduzido ao metal fundido pela refusão do material de ferro-liga, rico em nitrogênio. O ferro-liga é escolhido em função da composição química do aço nitrogenado que se pretende obter. Em ambos os casos, a quantidade total de nitrogênio introduzido será determinada pelo equilíbrio termodinâmico estabelecido entre o metal fundido (a solubilidade do nitrogênio é

função da composição da liga) e a pressão do nitrogênio sobre o mesmo (SIMMONS, 1996; SILVA JR., 2000).

Processos alternativos de introdução de nitrogênio no estado sólido têm sido desenvolvidos como uma forma de contornar o problema da baixa solubilidade no aço líquido.

No trabalho de Rodrigues *et al* (1998) são destacadas as seguintes rotas de obtenção de aços de alto nitrogênio via estado sólido a partir de pós:

- Nitretação em fornos rotativos, para evitar sinterização durante o tratamento, com posterior compactação isostática a quente, ou por forjamento em matriz fechada ou extrusão;
- Nitretação em leito fluidizado em que o gás nitretante é ao mesmo tempo utilizado como agente fluidizante, seguida, novamente, de compactação isostática a quente, ou por forjamento em matriz fechada ou extrusão.

Outras duas possibilidades para a introdução de nitrogênio são: a moagem de alta energia (*mechanical alloying*) e a atomização com gás (nitrogênio) (RODRIGUES *et al*, 1998).

No processamento em moinhos de alta energia, pós-elementares ou pré-ligados são submetidos a uma série de impactos, com soldagem e fratura repetidas. Ao mesmo tempo, ocorre deformação plástica dos pós e conseqüente alteração de sua forma e tamanho. As velocidades de impacto entre as bolas do moinho são bem maiores do que nos moinhos de bolas convencionais. São vários os materiais que podem ser obtidos por moagem de alta energia, podendo-se citar soluções sólidas supersaturadas, materiais monocristalinos e amorfos, compostos intermetálicos, ligas endurecidas por dispersão, compostos de materiais com C, N, O e H, materiais magnéticos e catalisadores. O controle da atmosfera durante a moagem possibilita a absorção de grandes quantidades de O ou N pelo material. Desta maneira, os valores de nitrogênio introduzidos como elementos de liga em aços podem ser significativos (maiores que 1,0% em peso) (RODRIGUES *et al*, 1998).

A atomização a gás é um processo tradicional para obtenção de pós de metais elementares ou ligas metálicas, sendo normalmente finos e esféricos. A utilização de nitrogênio como fluido de atomização pode possibilitar a introdução de nitrogênio. A

literatura não apresenta números quanto às concentrações de nitrogênio que se pode obter em aços inoxidáveis não fortemente ligados. Já para aços com elevados teores de cromo, manganês e molibdênio, chamados super-austeníticos, pode-se atingir teores de nitrogênio típicos de 0,9% em peso (RODRIGUES *et al*, 1998).

Na sinterização, dependendo das características do pó e das condições de sinterização, podem-se atingir densidades entre 90 e 96% da densidade teórica. Na prensagem isostática a quente, pode-se chegar a 100% da densidade teórica (GERMAN, 1994; RODRIGUES *et al*, 1998).

Existem ainda processos em que o nitrogênio é introduzido em alta temperatura, via reação na superfície, ocorrendo dissociação das moléculas do gás N₂ e entrada de nitrogênio no estado atômico na liga. Para os aços inoxidáveis estes processos são possíveis porque a solubilidade do nitrogênio na austenita é mais elevada que no aço líquido. Este comportamento se deve à presença de elementos químicos que aumentam a solubilidade do nitrogênio no aço (HERTZMAN & JARL, 1987; SIMMONS, 1996; GAVRILJUK & BERNS, 1999).

1.1 – INOVAÇÃO E OBJETIVOS

Falhas por fadiga, desgaste, corrosão e combinações destes têm sido reportadas dentre os principais motivos que levam a falha de implantes ortopédicos (TEOH, 2000; RABBE *et al*, 1994; RIMNAC *et al*, 1991). Esses fenômenos são, principalmente, associados à superfície do material. Desta forma, o objetivo geral deste trabalho é a elevação superficial do teor de nitrogênio de um aço inoxidável comercial consagrado como biomaterial (ISO 5832-1). Com isso esperam-se melhorias no comportamento deste em relação aos fenômenos citados. Com isto busca-se a obtenção de um material com melhores características para aplicações biomédicas, bem como para outras aplicações onde as características citadas se façam necessárias.

A rota proposta para obtenção do material é fundamentalmente composta de duas etapas: nitretação a plasma e, em seguida, tratamento térmico de solubilização. Foram avaliados diferentes temperaturas e tempos de nitretação, bem como condições de solubilização. Tais condições estão descritas no delineamento experimental.

A técnica de nitretação por plasma foi julgada mais adequada para o tratamento proposto por apresentar uma série de vantagens em relação aos processos convencionais de nitretação. Dentre estas se destacam a redução do tempo de tratamento, a não geração de resíduos poluentes, o menor consumo de gás e energia, a reprodutibilidade e o fato da nitretação por plasma poder fazer uso de gases de alta pureza, o que é relevante para aplicação posterior como biomaterial (ALVES JR., 2001; CHAPMAN, 1980).

A nitretação por plasma pode ainda ser justificada pela possibilidade de alteração na superfície do material tratado, quando na configuração catódica, devido ao bombardeamento de íons inerentes ao processamento. Já é comprovado que as características superficiais do implante possuem influência na formação da interface implante / osso (PIATTELLI *et al*, 2003) e é praticamente consenso que um acabamento rugoso é preferível a um liso. Estudos mostram resultados superiores com superfícies moderadamente rugosas, que podem vir a ser obtidas por plasma, do que com superfícies extremamente rugosas (DINIZ *et al*, 2004).

A rota proposta, utilizando tecnologia de plasma seguido de tratamento térmico de solubilização, pode significar a possibilidade de melhoria nas propriedades do aço ISO 5832-1, possibilitando seu emprego em condições onde hoje se empregam materiais de custo comparativamente mais elevados. Esta substituição pode ocorrer tanto em aplicações biomédicas quanto em outras aplicações onde características similares sejam requeridas.

Além do objetivo geral do trabalho, já citado, podem-se enunciar alguns objetivos específicos:

- Verificar o efeito de diferentes condições de processamento por plasma (temperatura e tempo) na microestrutura e cinética de formação da camada nitretada;
- Estudar o efeito da constituição e espessura de camada nitretada no processamento subsequente de solubilização;
- Obter, a partir da condição nitretada, material com nitrogênio em solução sólida, pelo tratamento térmico de solubilização;

- Testar o material, pós-solubilização, de modo a avaliar as alterações no comportamento mecânico (microdureza) e características superficiais (molhabilidade e rugosidade), verificando o efeito proveniente da introdução do nitrogênio pelo processamento proposto.

1.2 – DELINEAMENTO DA TESE

Esta é a primeira tese de doutorado do CPGEI / UTFPR na área de concentração biomateriais, em que se abordam conceitos relativos à ciência dos materiais. Por este motivo, a revisão bibliográfica foi dividida em dois capítulos de modo a propiciar que este material possa ser utilizado como referência para trabalhos futuros em temas correlatos. No capítulo dois é apresentada a importância dos biomateriais e sua aplicação em implantes ortopédicos; abordam-se temas relativos a falhas de implantes, requisitos para seleção de materiais, principais materiais utilizados (focando-se os aços inoxidáveis) e a utilização de aços inoxidáveis de alto teor de nitrogênio. Nessa discussão abordam-se assuntos fundamentais de ciência dos materiais como a difusão em aços inoxidáveis, além de uma revisão dos diagramas de fase relacionados ao estudo proposto. Discute-se ainda o efeito do nitrogênio nas características dos aços inoxidáveis e a importância da natureza da superfície de implantes ortopédicos. No capítulo três as técnicas envolvidas no processamento proposto são relatadas. Processos convencionais de nitretação são brevemente analisados e discutidos. Uma abordagem mais detalhada é dada sobre a nitretação por plasma. Com respeito à solubilização, discute-se sobre solubilidade de nitrogênio em aços e o tratamento térmico propriamente dito.

O capítulo quatro (materiais e métodos) descreve a parte experimental desenvolvida no trabalho. Os materiais utilizados e as condições de processamento empregadas são apresentados, bem como a codificação empregada para identificação dos mesmos nas diversas etapas de processamento. São também relacionadas as diversas técnicas que foram utilizadas na análise dos materiais.

Os resultados obtidos, as discussões e comparações realizadas nas diversas etapas de processamento, bem como uma série de conclusões parciais, são apresentados

no capítulo cinco (resultados e discussão). Para a etapa de nitretação, por tratar-se de um tratamento realizado com parâmetros distintos dos convencionais, apresentou-se separadamente uma série de observações comparando-se estas a trabalhos já publicados. Esses resultados contribuem na elucidação de fenômenos associados à nitretação em temperaturas elevadas.

No capítulo seis é apresentado um resumo das conclusões obtidas no decorrer deste trabalho e uma conclusão final. Por fim, sugerem-se temas para trabalhos futuros.

Capítulo 2:

BIOMATERIAIS

Biomateriais são materiais usados em contato com tecidos vivos no intuito de restaurar ou substituir tecidos danificados. O desenvolvimento de biomateriais mostra-se fundamentalmente importante, no sentido que esse desenvolvimento induz: melhoria no nível de vida das pessoas, aumento na expectativa de vida, maior bem estar e saúde geral do paciente. Dessa forma, observa-se nos últimos anos um enorme esforço no intuito de se produzir novos dispositivos biomédicos.

Uma pesquisa divulgada nos Estados Unidos (1994) mostra que mais de cinco milhões de implantes são requeridos anualmente naquele país e mais de três milhões são requeridos anualmente na Europa. Estima-se que o mercado mundial associado a biomateriais envolva aproximadamente 35 bilhões de dólares anuais. Além disso, tal mercado apresenta uma taxa de crescimento de 11% ao ano, que demonstra o grande interesse e necessidade por este tipo de produto (ORÉFICE, 1997).

O caso brasileiro mostra-se muito mais dramático devido ao nível baixo de saúde da maioria dos brasileiros, representado pelos altos índices de mortalidade infantil e baixa expectativa de vida, em comparação a países do primeiro mundo. Além da

necessidade de melhoria da saúde geral dos brasileiros, grande parte dos biomateriais usados no Brasil é importada e acaba por gerar gastos elevados por parte da Previdência Social. Desta forma, observa-se uma enorme necessidade de desenvolvimento científico e tecnológico brasileiro na área de biomateriais como forma de atender às necessidades do povo brasileiro de melhoria da saúde geral e de redução de custos dos materiais envolvidos (ORÉFICE, 1997).

O uso de biomateriais tornou-se prático somente após o advento da técnica cirúrgica asséptica, desenvolvida por Lister nos idos de 1860. Antes disso, os procedimentos cirúrgicos, utilizando ou não biomateriais, apresentavam problemas com infecção. Os problemas com infecção tendem a ser agravados quando do uso de biomateriais, visto que implantes podem possuir regiões inacessíveis às células responsáveis pelo processo imunológico do corpo (PARK & LAKES, 1992).

Dentre os biomateriais encontram-se os materiais utilizados em implantes médicos. As classes de materiais disponíveis para utilização em implantes são: metais, cerâmicos, polímeros, e combinações destes. Dentre estas categorias, os metais vêm sendo utilizados como materiais cirúrgicos desde os primórdios da civilização. Registros médicos históricos comprovam o uso de ouro, prata e aço carbono ao vanádio como materiais cirúrgicos há centenas de anos (AÇOS, 2003). O uso de materiais nobres denota que já existia uma preocupação com respeito ao fenômeno de corrosão, visto que, para estes materiais, tal fenômeno praticamente não ocorre quando colocados em contato com o sangue.

Os primeiros resultados positivos com uso de implantes, bem como uma grande parte dos atuais, foi conseguido no sistema esquelético. Placas foram introduzidas, no início dos anos de 1900, para ajudar a fixação de fraturas. Muitas destas fraturaram, mostrando um comportamento mecânico insatisfatório. Elas eram finas e apresentavam elevada concentração de tensões devido à presença de cantos vivos. Descobriu-se também que materiais, como ligas com vanádio, as quais vinham sendo utilizadas por apresentarem boas propriedades mecânicas, corroíam rapidamente dentro do corpo humano. Com o tempo, melhores projetos e materiais surgiram. O aço inoxidável e as ligas de cromo-cobalto foram introduzidos nos anos 30 e apresentaram excelentes resultados na fixação de fraturas (PARK & LAKES, 1992).

Com o desenvolvimento de próteses e técnicas cirúrgicas, na década de 30, se inicia uma busca por materiais que combinem resistência mecânica e resistência à corrosão. Esta combinação não era oferecida pelos materiais usados na época (SILVA JR., 2000).

2.1 - UTILIZAÇÃO DOS BIOMATERIAIS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS

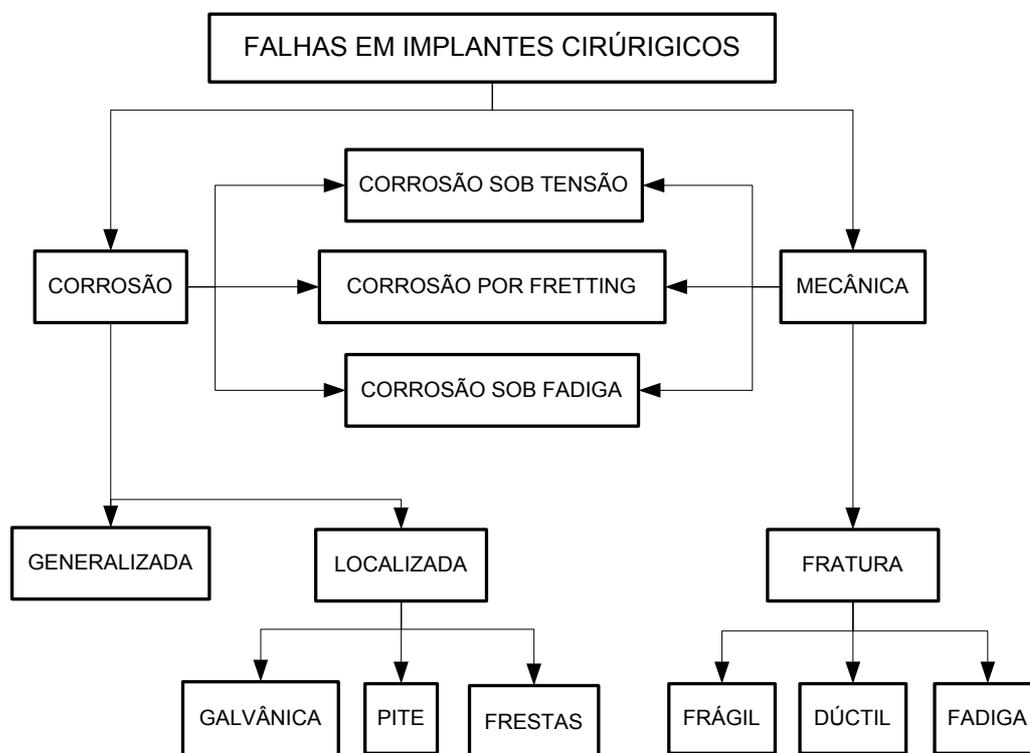
Os implantes ortopédicos podem ser divididos em duas categorias: implantes temporários de fixação de fraturas e implantes permanentes de substituição de partes do esqueleto humano. Da primeira espera-se resistência mecânica suficiente para substituir temporariamente o papel desempenhado pelo osso em determinado segmento do aparelho locomotor, aliados a composições que não promovam reações indesejáveis no organismo. Como exemplo de implantes temporários pode-se citar as placas de fixação para ossos fraturados, pinos e parafusos. À segunda categoria, no caso de substituição de articulações, imprime-se um desafio adicional: suportar contínuos movimentos e transmitir carga, que é o caso de próteses de joelho, quadril e cotovelo (CHOHFI *et al*, 1997). Por isso, os materiais utilizados em implantes devem reunir alguns requisitos essenciais como propriedades mecânicas adequadas à sua funcionalidade, resistência à corrosão no corpo humano, biocompatibilidade e biofuncionalidade, além de baixo custo.

2.2 - FALHAS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS

Atualmente mais de 90% dos implantes ortopédicos têm vida útil de pelo menos dez anos, no entanto, ainda existe uma necessidade de melhoria na qualidade dos mesmos. A falha de um implante ortopédico tem consequência não somente para o paciente, que necessitará de uma nova cirurgia, mas para o próprio sistema de saúde, pois significa re-trabalho. Devido aos altos custos envolvidos, contínuos esforços têm sido realizados de modo a aumentar a vida útil dos implantes para pelo menos 20 anos (SLOTEN *et al*, 1998).

Devido às atividades físicas rotineiras e forças resultantes da atividade muscular, próteses implantadas no corpo humano estão sujeitas a cargas cíclicas de magnitudes muitas vezes maiores do que o próprio peso do corpo. Para uma atividade correspondente a uma caminhada este valor varia de 3 a 5 vezes o peso do corpo (RIMNAC *et al*, 1991). Portanto, não é surpresa a possibilidade de falha da mesma.

Grande parte das falhas em implantes ocorre devido a fatores biomecânicos, bioquímicos ou clínicos que conduzem à fadiga ou à corrosão, ou à interação desses dois mecanismos, conforme ilustra a Figura 2.1 (SILVA NETO, 2001).



Figuras 2.1: Falhas em implantes cirúrgicos (SILVA NETO, 2001).

Segundo Abud e colaboradores (1986), algumas causas de falhas são:

- Fixação cirúrgica inadequada;
- Ações corrosivas dos fluidos do corpo;
- Carga precoce devido a movimentos do paciente;
- Escolha incorreta da forma do implante;
- Defeitos superficiais.

As falhas mecânicas podem ocorrer devido a situações como: sobrecarga, fatores metalúrgicos, defeitos superficiais ou ainda projeto incorreto do implante. Tais condições levam o material a apresentar fratura / falha do tipo dúctil, frágil ou por fadiga.

As falhas associadas à corrosão estão ligadas ao fato de os fluidos corpóreos, que entram em contato com os implantes, serem corrosivos. Trata-se de soluções salinas oxigenadas semelhantes em natureza e em concentração à água do mar (ABUD *et al*, 1986). Tão logo um implante é colocado, as células adjacentes respondem à sua presença. O meio adjacente passa por modificações devido à inserção do corpo estranho.

As formas de manifestação da corrosão são classificadas, principalmente, pela aparência da superfície corroída, ou seja, pela classificação quanto à forma de ataque, podendo ser uniforme ou localizada. Na corrosão uniforme toda a superfície é atacada, levando à diminuição uniforme da espessura¹. Esse tipo de corrosão ocorre em meios químicos em que o produto da corrosão é solúvel, permitindo à superfície do metal permanecer livre para continuar oxidando-se; é mais comum em metais puros, homogêneos na sua estrutura. Na corrosão localizada, há alguns pontos preferenciais para o ataque lento ou até mesmo muito rápido, provocando a remoção seletiva de metal, enquanto a maior parte da superfície permanece intacta ou ligeiramente alterada; é tão mais provável quanto maior a heterogeneidade da superfície. A corrosão localizada pode ser subdividida em: (FONTANA, 1984; GENTIL, 1996):

- Corrosão por pite;
- Corrosão em frestas;
- Corrosão galvânica;
- Corrosão intergranular;
- Corrosão sob tensão;
- Corrosão por *fretting*;
- Corrosão sob fadiga e
- Suscetibilidade a trincas induzidas pelo hidrogênio.

¹ Pode ser ainda chamada de corrosão generalizada.

Dentre todas as formas de corrosão localizada citadas acima, as com maiores probabilidades de ocorrer em materiais utilizados em implantes ortopédicos são:

- A corrosão por pite é importante quando o material for o aço inoxidável, ou quando o material estiver em meios que propiciem a formação de uma camada passiva (caso do fluido sinovial);
- A corrosão por frestas, visto que alguns projetos de próteses, ou ainda, em articulações, têm-se a presença de frestas;
- A corrosão galvânica que está presente, principalmente, quando se tratar de ligas bifásicas utilizadas na fabricação de implantes;
- A corrosão sob tensão, em decorrência das tensões aplicadas originadas de condições operacionais da prótese, aliadas ao meio corrosivo em que estão imersas;
- A corrosão por *fretting*, em próteses articuladas onde existem duas superfícies, das quais pelo menos uma é metálica, submetidas a pequenos deslizamentos relativos;
- A corrosão sob fadiga, pois as próteses estão continuamente submetidas a solicitações mecânicas alternadas ou cíclicas em meio corrosivo.

2.3 - SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS

A seleção e utilização de ligas metálicas em implantes cirúrgicos no corpo humano tem sido objeto de muitos estudos e desenvolvimentos. Ligas metálicas à base de titânio apresentam os melhores desempenhos no que diz respeito à otimização de resistência mecânica, resistência à corrosão, resistência à fadiga, sensibilidade ao entalhe e resistência ao desgaste. Estas ligas, entretanto, não apresentam relação custo-benefício favorável (AIDAR *et al*, 1996).

A resistência à corrosão é uma característica fundamental para os materiais utilizados na fabricação de implantes. Cerca de 70% do corpo humano é aquoso e apresenta pH, nível de oxigenação, condutividade elétrica e sais muito próximos aos observados na água do mar.

Tais condições exigem do material, quando em contato com este meio, que contém cloretos, que ele forme uma película protetora, ou seja, um filme passivo sobre sua superfície. A função da película é conferir ao material boa resistência à corrosão uniforme, corrosão sob atrito, corrosão em frestas, corrosão intergranular, corrosão sob fadiga, corrosão galvânica e corrosão por pites (AÇOS, 2003).

Outro pré-requisito crítico para que um material possa ser aplicado na fabricação de implantes ortopédicos é a total ausência da característica de ferromagnetismo (SUMITA *et al*, 2004).

As localizações possíveis e funções do implante no corpo humano podem ser tão variadas que a seleção de material só terá sucesso se for feita para uma solicitação específica. Por exemplo, gelatinas e silicone são usados para suplementar tecidos macios; materiais elásticos pra reposição de músculos, pele cartilagens, órgãos internos; materiais “rígidos” são utilizados em ortopedia.

Os materiais para implantes devem ser selecionados cuidadosamente para atender as particularidades impostas pela aplicação. Os requisitos para aceitação clínica de materiais para implantes evoluíram com o passar dos anos.

Para uma seleção adequada dos materiais, em caráter mais geral, recomenda-se a análise dos seguintes aspectos (SILVA NETO, 2001):

- Biocompatibilidade: a presença de um implante não deve causar efeitos nocivos locais ou no sistema biológico, isto é, o material deve ser não alergênico e não cancerígeno;
- Propriedades mecânicas: os materiais para implantes são normalmente caracterizados por suas propriedades mecânicas, como: limite de escoamento, limite de resistência, alongamento até a fratura (%), redução de área (%), dureza, módulo de elasticidade, resistência à fadiga, limite de resistência à torção;
- Resistência à corrosão: o material deve resistir à ação dos fluidos do corpo humano;
- Manutenção das propriedades após esterilização: todo implante antes de ser introduzido no corpo humano precisa ser esterilizado. O material não deve ter suas propriedades alteradas após a esterilização;

- Processos de fabricação: alguns implantes com formas muito complexas restringem bastante os meios para sua obtenção, ficando muitos processos excluídos pela dificuldade de processamento;
- Custos: o custo deve ser o menor possível para que um maior número de pessoas tenha acesso aos implantes;
- Certificações: quando o material é especificado torna-se necessário definir fornecedores credenciados ou laboratórios que poderão efetuar os testes do material e emitir o certificado de aprovação. As normas estrangeiras exigem este certificado acompanhado de um relatório contendo os resultados dos ensaios. Existem casos de falhas de implantes, feitos no Brasil, decorrentes de falta de qualificação do material utilizado;
- Compatibilidade biomecânica: o material e / ou as ações mecânicas provenientes de sua colocação no corpo humano não devem prejudicar os fenômenos biológicos associados, por exemplo, a recuperação de uma fratura. Inicialmente, o implante deve ser suficientemente rígido para permitir a união óssea sem angulação. Rigidez insuficiente pode levar à calcificação fora da posição ideal. Todavia, algum estímulo mecânico no local da fratura é desejado para permitir a formação de calos ósseos externos. Calos externos são o caminho mais rápido para completar a união óssea e restaurar a resistência original de ossos fraturados.

2.4 - PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS

Os metais, quando comparados a outros materiais que se mostram adequados para fabricação de implantes ortopédicos, como polímeros ou materiais cerâmicos, apresentam a melhor relação entre propriedades mecânicas, tais como a resistência à tração e à fadiga, e biocompatibilidade. Sendo assim, são os materiais preferidos para aplicações em implantes ortopédicos submetidos a carregamentos mecânicos utilizados na substituição de componentes estruturais no corpo humano (CHOHFI *et al*, 1997; SUMITA *et al*, 2004).

Os principais materiais utilizados em implantes ortopédicos podem ser dispostos nas seguintes classes:

- Aços inoxidáveis;
- Ligas à base de cobalto (fundidas e forjadas);
- Titânio e ligas de titânio;
- Materiais conjugados.

Os aços inoxidáveis, particularmente o aço inoxidável AISI 316L normatizado para aplicações biomédicas, têm conservado um importante lugar e ainda são utilizados por terem boa biocompatibilidade, propriedades físicas e poderem ser modelados dentro de uma variedade de formas e tamanhos para fios metálicos, parafusos, placas e implantes. Além disto, aços inoxidáveis são muito mais baratos que ligas de titânio ou de cobalto-cromo (SILVA NETO, 2001; BORDJI *et al*, 1996).

Embora o aço inoxidável do tipo 316L, ligas a base de cobalto (CoCrMo), titânio comercialmente puro e ligas de titânio (Ti-6Al-4V) serem biomateriais metálicos tipicamente utilizados em implantes, eles foram desenvolvidos originalmente para aplicações industriais. Porém, devido às características de resistência a corrosão e propriedades mecânicas, vêm sendo utilizados como biomateriais. Nesta aplicação, porém, podem apresentar alguns problemas. Estes problemas incluem a toxicidade dos produtos gerados por corrosão, eventuais falhas, baixa biocompatibilidade, além de inadequada afinidade com células e tecidos do corpo humano (SUMITA *et al*, 2004). As Tabelas 2.1 a 2.3, apresentam as composições químicas das ligas citadas.

Tabela 2.1: Composição química da liga Ti-6Al-4V (WWW¹).

%Ti	%Al	%V	%Fe	%O
90	6	4	0,25 (máx)	0,20 (máx)

% em peso.

Os problemas expostos mostram, mais uma vez, a necessidade e a importância do desenvolvimento de novas possibilidades de materiais para aplicação como biomateriais.

Tabela 2.2: Composição química da liga Co-Cr-Mo (WWW¹).

%Co	%Cr	%Mo	%C	%Fe	%N	%Ni	%Si
62	26-30	5-7	0,1 (máx)	0,75 (máx)	0,25 (máx)	1,0 (máx)	1,0 (máx)

% em peso.

Tabela 2.3: Composição do aço ABNT 316L (ABNT, 1981).

%Cr	16 – 18
%Ni	10 – 14
%Mo	2 – 3
%Mn	2,0 (máx)
%Si	1,0 (máx)
%P	0,045 (máx)
%S	0,030 (máx)
%C	0,030 (máx)
%Al	-
%V	-
%Cu	-
%Fe	balanço

% em peso.

2.5 - AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Considerando-se que objetos de ferro já são conhecidos e utilizados há cerca de 5000 anos, os aços inoxidáveis podem ser considerados materiais muito recentes. Apesar do esforço dos metalurgistas, um problema permaneceu sem solução até o início do século XX: os objetos de ferro e de aço não eram suficientemente resistentes à corrosão (MACHADO & PADILHA, 2001).

O problema da falta de materiais metálicos resistentes à corrosão começou a ser resolvido em vários países simultaneamente (PADILHA, 1989). As experiências de

Dantsizen, nos EUA, com aços inoxidáveis ferríticos contendo 14 a 16% de cromo e com carbono abaixo de 0,015% datam de setembro de 1911. As primeiras composições de aço inoxidável austenítico, contendo cerca de 20% de cromo, 7% de níquel e 0,25% de carbono, foram patenteadas em 1912 pela Krupp, na Alemanha. Quase que simultaneamente, Brearley desenvolvia, em Sheffield, Inglaterra, os aços inoxidáveis martensíticos com 0,24% de carbono e 12,8% de cromo. Devido às suas excelentes propriedades de resistência à corrosão e à oxidação, a aceitação e a produção dos aços inoxidáveis cresceram rapidamente (PADILHA, 1989).

Os aços inoxidáveis são, em geral, classificados segundo as suas estruturas cristalinas e microestruturas. Os tipos ou classes mais comuns são: austeníticos, ferríticos, ferrítico-austeníticos (duplex), martensíticos e endurecíveis por precipitação. Os mais utilizados (cerca de 70%) são os inoxidáveis austeníticos (PADILHA & GUEDES, 1994).

A história do aço inoxidável austenítico mais largamente empregado em implantes cirúrgicos começou com a composição 18Cr-8Ni. Em seguida adicionou-se de 2 a 4% de Mo, originando os aços 316 e 317 e mais adiante os aços 316 L e 317 L, versões com baixíssimo carbono (< 0,03%). A utilização de processos especiais de fusão para aumentar a qualidade metalúrgica deu origem ao aço 316LVM². Este foi o predecessor das duas normas internacionais mais conhecidas: a ASTM F 138 e a ISO 5832-1 (AÇOS, 2003).

Uma das aplicações importantes dos aços inoxidáveis austeníticos é na fabricação de implantes cirúrgicos de curta duração. Estes implantes são projetados para cumprir funções biocompatíveis por curto intervalo de tempo, após o que serão removidos do corpo humano. Embora as ligas destinadas à fabricação de implantes de curta duração (pinos, placas, parafusos, etc.) apresentem menor custo, suas propriedades apresentam degradação ao longo do tempo, seja por processos de fadiga, corrosão, fadiga-corrosão, corrosão sob-tensão, desgaste ou ainda devido a maior sensibilidade a entalhes. Os aços inoxidáveis austeníticos das séries AISI 316 L e AISI 317 L, de baixo carbono, são as ligas tradicionalmente utilizadas para estes fins (AIDAR *et al*, 1996).

Desde sua criação, o aço ISO 5832-1 (ASTM F 138) passou a ser o material de referência mundial na fabricação de implantes e ainda hoje é o aço mais empregado

² Aço de alto nitrogênio, alta liga, desenvolvido especificamente para aplicações biomédicas (PAN *et al*, 2000).

(AÇOS, 2003), sua composição química é apresentada na Tabela 2.4. É interessante mencionar que a norma ISO 5832-1, na sua primeira edição, incorporou um item adicional para este aço, denominado de “PRE” (*Pitting Resistance Equivalent*), sendo que, altos valores de “PRE” estão relacionados a uma boa resistência à corrosão por pite. Dos tipos de corrosão que ocorrem em meios contendo cloretos, como é o caso do corpo humano, esse é um dos mais importantes. Esse parâmetro é calculado a partir da equação a seguir.

$$\text{PRE} = 3,3 \% \text{Mo} + \% \text{Cr} \quad (2.1)$$

Quanto mais alto é o valor do “PRE” de um aço, maior será sua resistência ao pite. Na terceira revisão, em 1997, a ASTM F 138 também incorporou este conceito (AÇOS, 2003).

Comparando-se o valor de “PRE” do aço 316 L (≈ 23) com o do aço ISO 5832-1 (≈ 26), constata-se um dos motivos da substituição do primeiro pelo segundo. O aço ISO 5832-1, baseado nesse parâmetro, apresenta melhor resistência ao pite.

Tabela 2.4: Composição química do aço ISO 5832-1 (ISO, 1997).

%C	0,030 (máx)
%Mn	2,0 (máx)
%Si	1,0 (máx)
%Cr	17 - 19
%Ni	13 - 15
%Mo	2,25 – 3,5
%P	0,025 (máx)
%S	0,010 (máx)
%Cu	0,50 (máx)
%N	0,10 (máx)
%Fe	balanço

% em peso.

2.5.1 – Difusão em Aços Inoxidáveis

Como será visto no capítulo 3, a interação do plasma com a superfície do material é de grande importância para o processo de nitretação. Pelos mecanismos resultantes desta interação, átomos de nitrogênio chegam até a superfície do material, permitindo o início do processo. Entretanto, quando garantida a “fonte” de átomos de nitrogênio, é a difusão o processo que irá efetivar a nitretação. Logo, pode-se dizer que a nitretação por plasma é um processo resultante de um lado, de mecanismos produzidos pela descarga elétrica e, de outro, do processo da difusão de átomos que constituem o material tratado. Desta forma, um breve estudo sobre aspectos teóricos da difusão de átomos em soluções sólidas é de grande valia para o entendimento de mecanismos de transporte em materiais.

A difusão é um fenômeno termicamente ativado de transporte de material através do movimento de átomos. A influência da temperatura na difusão manifesta-se no coeficiente de difusão, que obedece a uma equação conforme apresentado a seguir.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) \quad (2.2)$$

onde:

- D_0 é uma constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s);
- Q_d é a energia de ativação para a difusão (J/mol , cal/mol , eV/átomo);
- R é a constante dos gases ($8,31 \text{ J/mol-K}$; $1,987 \text{ cal/mol-K}$; $8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}$);
- T é a temperatura absoluta (K).

A energia de ativação pode ser considerada como aquela necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos.

Tomando os logaritmos naturais da equação (2.2), tem-se:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.3a)$$

ou, em termos de logaritmos na base 10:

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2,3R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.3b)$$

uma vez que D_0 , Q_d e R são todos valores constantes, a equação (2.3b) assume a forma da equação de uma reta:

$$y = b + mx \quad (2.4)$$

onde y e x são análogos, respectivamente, às variáveis $\log D$ e $1/T$. Desta forma, se o valor de $\log D$ for plotado em função do inverso da temperatura absoluta, o que resulta deve ser uma linha reta, possuindo coeficientes angular e linear (inclinação e intersecção com o eixo y) de $-Q_d/2,3R$ e $\log D_0$, respectivamente. Isso é, na realidade, a maneira como os valores de Q_d e D_0 são determinados experimentalmente (CALLISTER JR., 2002).

Influenciam também nos coeficientes de difusão dos elementos presentes na liga o tipo de estrutura cristalina, os defeitos cristalinos e a composição química.

A influência do tipo de estrutura cristalina nos coeficientes de difusão de átomos de soluto é ilustrada na Tabela 2.5. A difusividade dos diversos átomos na ferrita é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que na austenita, pois a estrutura cúbica de corpo centrado da ferrita é menos compacta.

Os defeitos cristalinos também facilitam a difusão. Ao longo de defeitos como contornos de grão, os átomos apresentam maiores coeficientes de difusão do que no interior dos grãos. Lacunas também são importantes nesse sentido. O número de lacunas pode ser aumentado por, pelo menos, dois processos: aumentando-se a temperatura de solubilização ou encruando-se a liga. Esse último processo aumenta também a quantidade de discordâncias e de outros defeitos cristalinos (PORTER & EASTERLING, 1981).

A influência da composição química nos coeficientes de difusão do nitrogênio pode ser ilustrada a partir dos resultados da Tabela 2.6.

Tabela 2.5: Coeficiente de difusão do nitrogênio (D) na ferrita (α) e na austenita (γ).

D_0 [m ² /s] e Q_d [J/mol]	Estrutura cristalina	Faixa de temperatura de validade da equação [°C]	Coeficiente de difusão D [m ² /s]	Referência
$0,3 \exp(-76100/RT)$	Fe, α (CCC)	-	T = 700 °C, $D = 2,45 \times 10^{-5}$	WERT, 1950
$9,1 \times 10^{-5} \exp(-168448/RT)$	Fe, γ (CFC)	1000 - 1200	T = 1000 °C, $D = 1,21 \times 10^{-12}$	GRIEVESON & TURKDOGAN, 1964

A difusão é um processo que depende do tempo, isto é, em um sentido macroscópico, a quantidade de um elemento que é transportado no interior de outro elemento é uma função do tempo. Frequentemente torna-se necessário saber o quão rápido ocorre a difusão, ou seja, a taxa de transferência de massa. Essa taxa é, com frequência, expressa como um fluxo de difusão (J), definido como sendo a massa (ou, de forma equivalente, o número de átomos) M que está em difusão através e perpendicularmente a uma área unitária de seção reta do sólido por unidade de tempo. Matematicamente, isso pode ser representado pela equação 2.5a.

$$J = \frac{M}{At} \quad (2.5a)$$

onde:

- A representa a área através da qual a difusão está ocorrendo;
- t é o tempo de difusão decorrido.

Em formato diferencial a equação 2.5a fica:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (2.5b)$$

As unidades para J são quilogramas ou átomos por metro quadrado por segundo ($\text{kg} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ou $\text{átomos} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$).

Tabela 2.6: Coeficientes de difusão do nitrogênio (D) na austenita em diferentes ligas.

D_0 [m^2/s] e Q_d [J/mol]	Composição	Faixa de temperatura de validade da equação [$^{\circ}\text{C}$]	Coefficiente de difusão D [m^2/s]	Referência
$0,91 \times 10^{-4} \exp(-168448/RT)$	Fe	1000 - 1200	$1,11 \times 10^{-11}$	GRIEVESON & TURKDOGAN, 1964
$2,18 \exp(-316000/RT)$	Fe 20%Cr 25%Ni	927 - 1052	$2,32 \times 10^{-13}$	HALES & HILL, 1977
$3,62 \times 10^{-4} \exp(-209400/RT)$	Fe 19%Cr 12%Ni	1010 - 1300	$9,16 \times 10^{-13}$	KÜHL, 1991
$5,74 \times 10^{-4} \exp(-210900/RT)$	Fe 12%Cr 16%Ni	927 - 1227	$1,26 \times 10^{-12}$	KÜHL, 1991
$5,14 \times 10^{-4} \exp(-213000/RT)$	Fe 19%Cr 16%Ni 2%Mo	927 - 1227	$9,26 \times 10^{-13}$	KÜHL, 1991
$0,64 \times 10^{-4} \exp(-196400/RT)$	Fe 19%Cr 12%Ni 2%Mo	927 - 1227	$5,54 \times 10^{-13}$	KÜHL, 1991

Se o fluxo difusivo não variar ao longo do tempo, existe uma condição de estado estacionário. A matemática da difusão em estado estacionário ao longo de uma única direção (x) é relativamente simples, pelo fato do fluxo ser proporcional ao gradiente de concentração, de acordo com a equação 2.6.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.6)$$

A constante de proporcionalidade D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a mais baixa.

A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em condições de estados não-estacionários (condições transientes). Isto é, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior de um sólido variam ao longo do tempo, havendo como resultado um acúmulo ou esgotamento líquido do componente que se encontra em difusão. Sob condições de estado não-estacionário, o uso da equação 2.6 não mais é conveniente; em lugar disso, é usada a equação diferencial parcial 2.7 conhecida por segunda lei de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.7a)$$

Se o coeficiente de difusão for independente da composição, a equação 2.7a se simplifica para:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.7b)$$

Existem várias soluções para a segunda lei de Fick, as quais dependem da adoção de condições de contorno que possuam um sentido físico (CALLISTER JR., 2002).

Uma estimativa do coeficiente de difusão D do nitrogênio no aço inoxidável austenítico pode ser obtida a partir da seguinte aproximação (SHEWMON, 1974):

$$x \approx \sqrt{Dt} \quad (2.8)$$

2.5.2 – Sistemas de Interesse

Os aços inoxidáveis são compostos basicamente por ferro, cromo e níquel, além de elementos com comportamento semelhante a estes dois últimos. Desta forma para o estudo da metalurgia física destes aços é importante a análise dos seguintes sistemas: sistema binário Fe-Ni, sistema binário Fe-Cr e o ternário Fe-Cr-Ni.

2.5.2.1 – Sistema binário Fe-Ni

O diagrama Fe-Ni é apresentado na Figura 2.2. Este diagrama é bem aceito para temperaturas mais elevadas, porém, para temperaturas menores existem muitos dados discutíveis. Isto se deve a grande dificuldade experimental para a obtenção dos limites das fases (HANSEN & ANDERKO, 1958).

Os limites para as fases α e γ apresentados na Figura 2.2 são baseados em estudos utilizando raios-x para ligas submetidas a longos tempos de recozimento. Observa-se que a solubilidade máxima de Ni no ferro α alcança um máximo entre 450 e 550 °C.

A observação do diagrama Fe-Ni permite verificar o efeito gamageneo do Ni. Assim, por exemplo, com 30% Ni a fase γ é estável de aproximadamente 500 a 1450 °C.

Sob o ponto de vista técnico a ocorrência de estados metaestáveis para a liga rica em ferro é de grande importância para o estudo da condição de equilíbrio. A existência de uma condição metaestável é evidenciada pelo fato da transformação $\alpha \leftrightarrow \gamma$ ocorrer em diferentes temperaturas, tratando-se de aquecimento ou resfriamento, e ter esta diferença aumentada com o aumento do teor de Ni (HANSEN & ANDERKO, 1958).

Para taxas de mudança de temperatura relativamente rápidas, as transformações previstas não mais ocorrem como indicado na figura. Tem-se uma transformação com características adifusionais, ou seja, características de transformação martensítica. A fase α assim formada é uma solução supersaturada tendo à mesma composição da fase γ da qual foi originada. Esta fase é comumente denominada de α_2 ou martensita de níquel (HANSEN & ANDERKO, 1958).

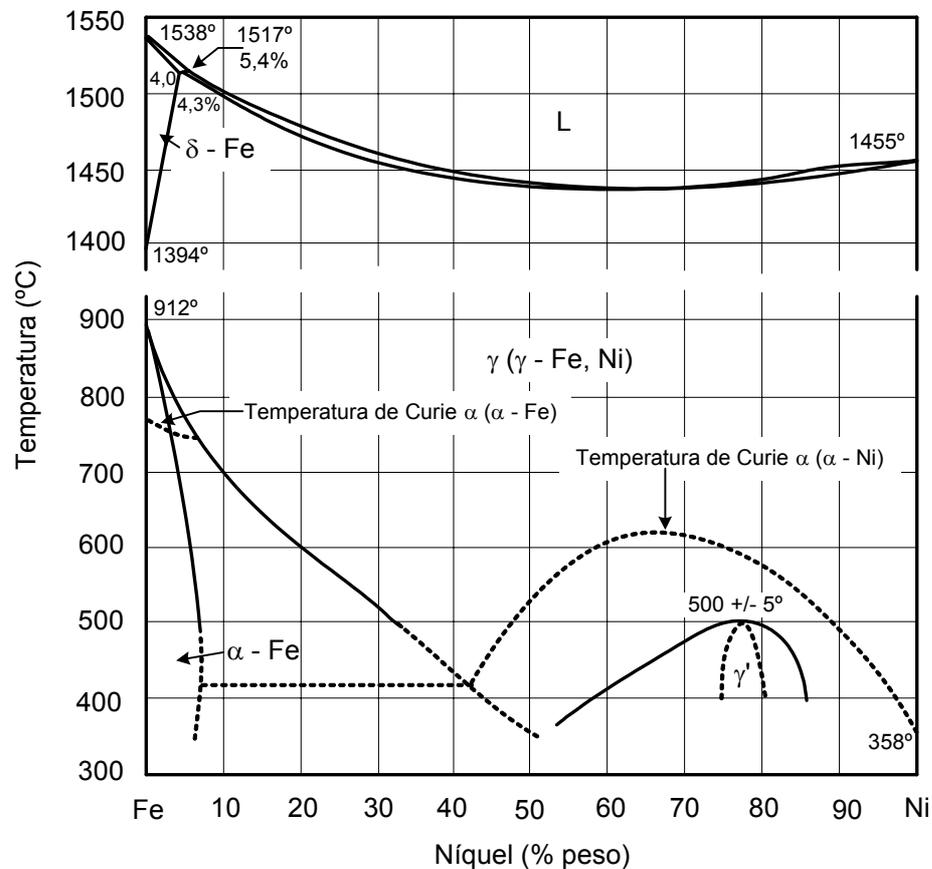


Figura 2.2: Diagrama Fe-Ni (HANSEN & ANDERKO, 1958).

2.5.2.2 – Sistema binário Fe-Cr

Ao contrário do Ni que possui efeito gamageno e aumenta a região de estabilidade da fase γ , o Cr restringe bastante este campo (γ), estabilizando a ferrita (α), conforme pode ser visualizado no diagrama Fe-Cr da Figura 2.3.

No diagrama da Figura 2.3 verifica-se que até 12% Cr pode-se ter austenita em ligas Fe-Cr. Os aços inoxidáveis sempre contêm cromo em alto teor, pois este é o elemento que confere ao aço a resistência à corrosão para a maioria dos casos. A obtenção da estrutura austenítica para elevados teores de cromo é conseguida pela adição de elementos estabilizadores da fase γ , como o níquel o carbono e o nitrogênio. Observa-se ainda no diagrama que entre 12 e 13% Cr aparece uma zona bifásica $\alpha + \gamma$ a temperaturas da ordem de 1000 °C.

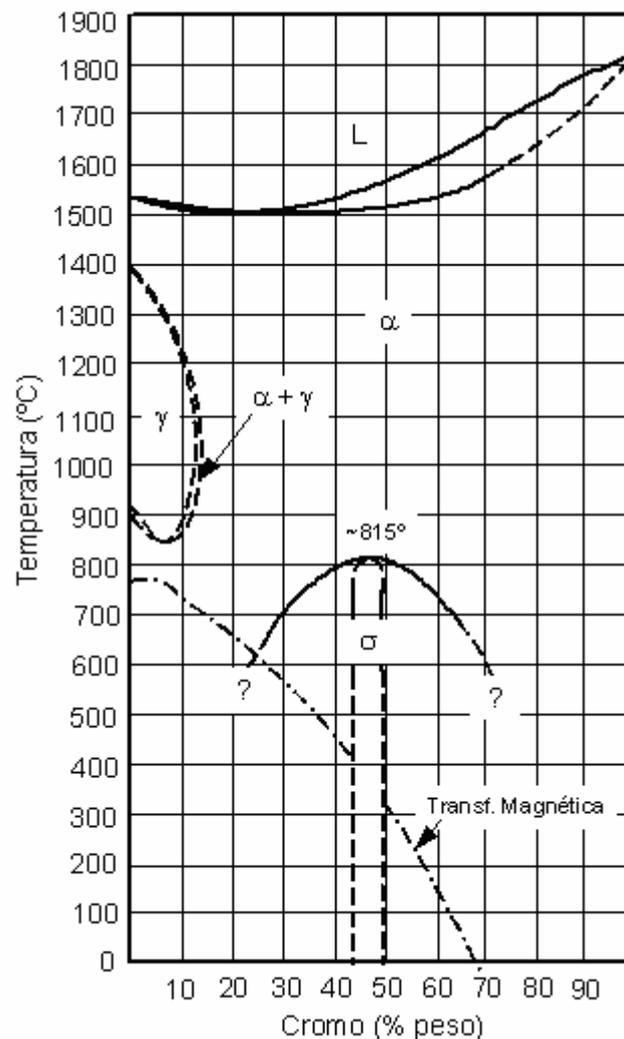


Figura 2.3: Diagrama Fe-Cr (HANSEN & ANDERKO, 1958).

Outra região de interesse do diagrama é ao redor dos 45% Cr, onde se verifica a presença da fase σ . Esta fase possui estrutura tetragonal que se forma lentamente abaixo de 800 °C. Acima dos 815 °C esta fase se dissolve na fase α (ferrita). A fase σ provoca endurecimento do material e, conseqüentemente, diminui sua tenacidade. Além disto, é prejudicial à resistência a corrosão.

2.5.2.3 – Sistema ternário Fe-Cr-Ni

Trabalhos como o de Pugh & Nisbet (1950) revelam as fases presentes neste sistema em função da temperatura, quando considerados apenas os três elementos puros, através de diagramas pseudo-binários e seções isotérmicas do diagrama ternário. Mais

recentemente, encontram-se na literatura (RAYNOR & RIVLIN, 1988) dados detalhados deste sistema ternário, que serão discutidos a seguir.

Basicamente quatro fases sólidas são encontradas no ternário Fe-Cr-Ni. Três são soluções sólidas, a saber: austenita (γ), de estrutura cristalina cúbica de faces centradas; ferrita (α), cúbica de corpo centrado e α' , também cúbica de corpo centrado, porém rica em cromo. A quarta fase sólida é um intermetálico denominado sigma (σ), de estrutura tetragonal, extremamente duro, frágil e não magnético (RAYNOR & RIVLIN, 1988).

Usualmente para ligas ferrosas denomina-se por δ todo sólido de estrutura cúbica de corpo centrado formado na solidificação; no entanto, muitos autores que estudaram o sistema Fe-Cr-Ni (PUGH & NISBET, 1950; RAYNOR & RIVLIN, 1988) convencionaram a utilização de α para qualquer ferrita formada por reações dependentes de difusão, fazendo distinção apenas a martensita, cuja formação independe de difusão. Assim evita-se a confusão causada por diferentes nomenclaturas, tornando a seção isotérmica mostrada na Figura 2.4 de fácil interpretação.

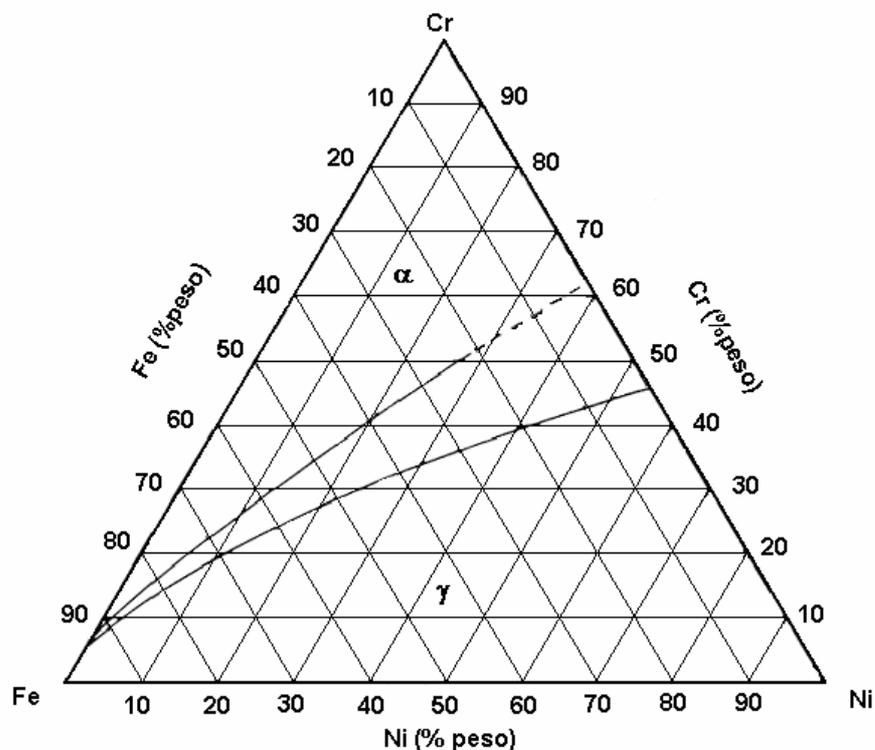


Figura 2.4: Seção isotérmica a 1300 °C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR & RIVLIN, 1988).

Nota-se a existência de composições onde a presença única de austenita é possível; assim, o desenvolvimento de estrutura 100% austenítica pode se dar pela correta escolha de composição, e da execução de tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido. O mesmo raciocínio pode ser desenvolvido para as seções isotérmicas a 1200 °C, 1100 °C e 1000 °C (Figuras 2.5, 2.6 e 2.7 respectivamente). Nestas temperaturas, as fases presentes são a ferrita e a austenita, localizando-se o campo ferrítico próximo às composições ricas em cromo e o austenítico próximo às composições ricas em níquel, e um campo de coexistência das duas fases em composições intermediárias, cujos limites ampliam-se, à medida que a temperatura decresce (PADILHA & GUEDES, 1994).

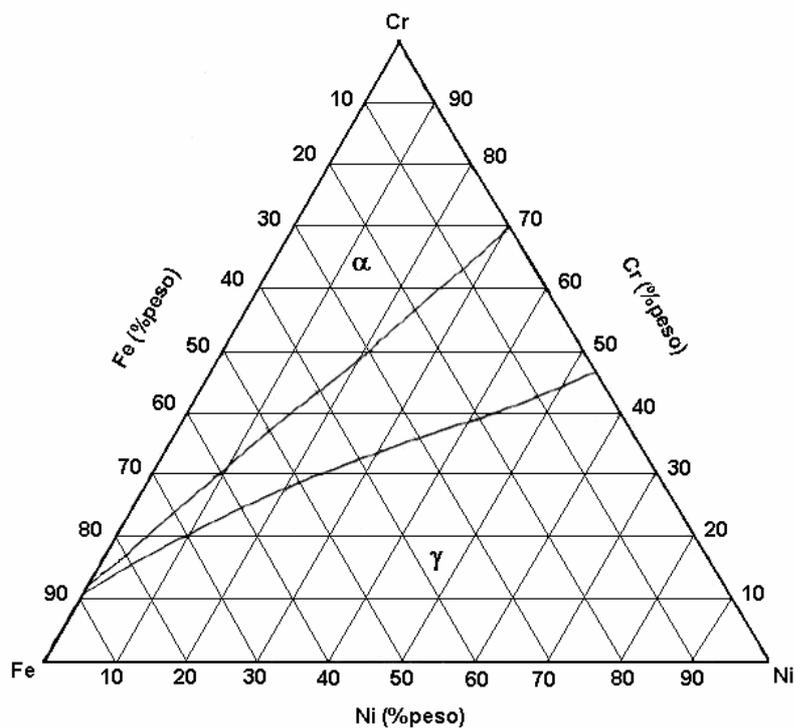


Figura 2.5: Seção isotérmica a 1200 °C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR & RIVLIN, 1988).

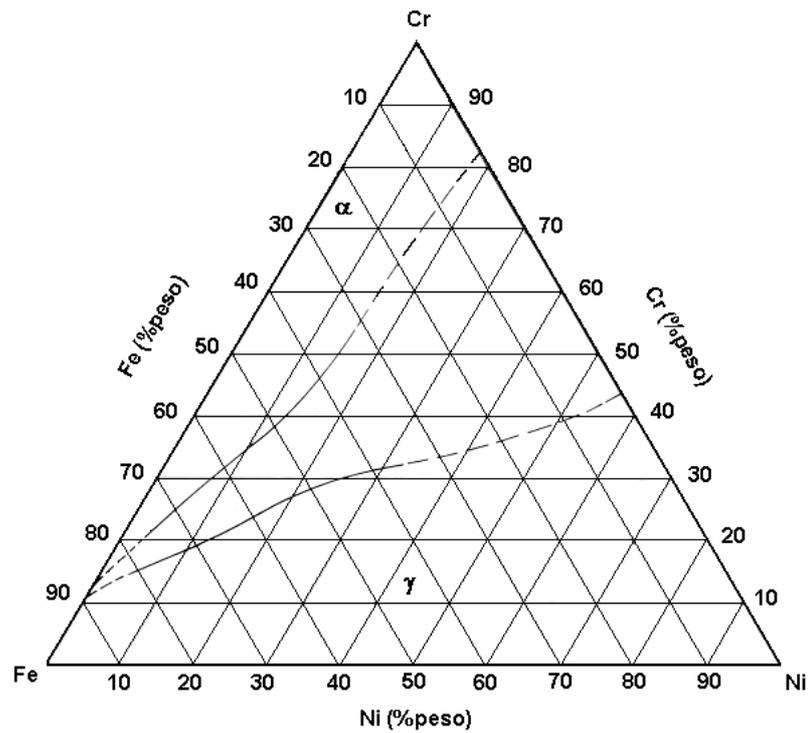


Figura 2.6: Seção isotérmica a 1100 °C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR & RIVLIN, 1988).

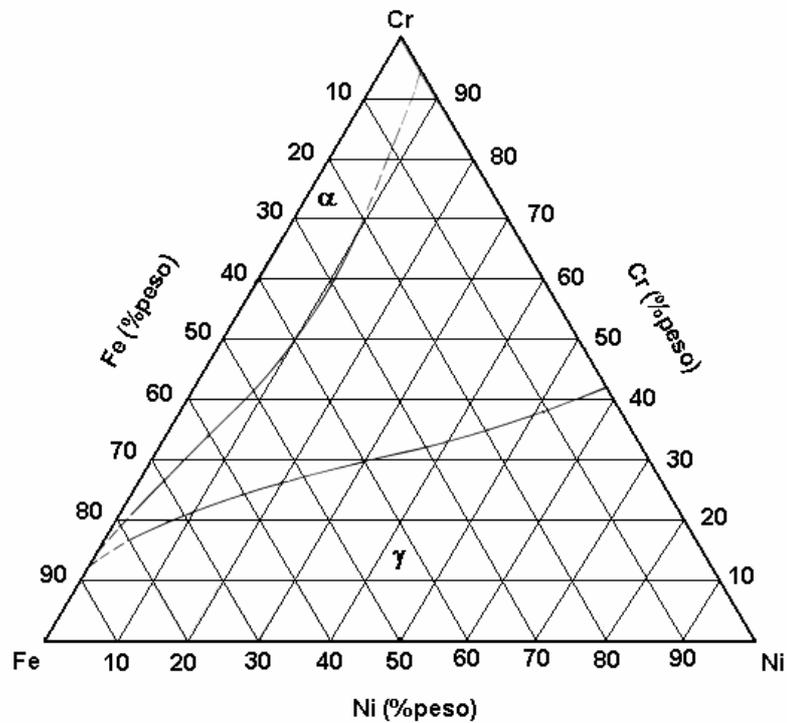


Figura 2.7: Seção isotérmica a 1000 °C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR & RIVLIN, 1988).

Na seção isotérmica a 650 °C, apresentada na Figura 2.8, além de ferrita e austenita, nota-se também a presença de fase sigma (σ), em composições próximas a 50% Fe e 50% Cr. A fase sigma (σ), juntamente com as fases qui (χ) e de Laves (η) são os três tipos de fases intermetálicas que ocorrem com maior frequência nos aços inoxidáveis austeníticos (PADILHA & GUEDES, 1994). As mesmas serão descritas mais adiante na seção 2.5.3.

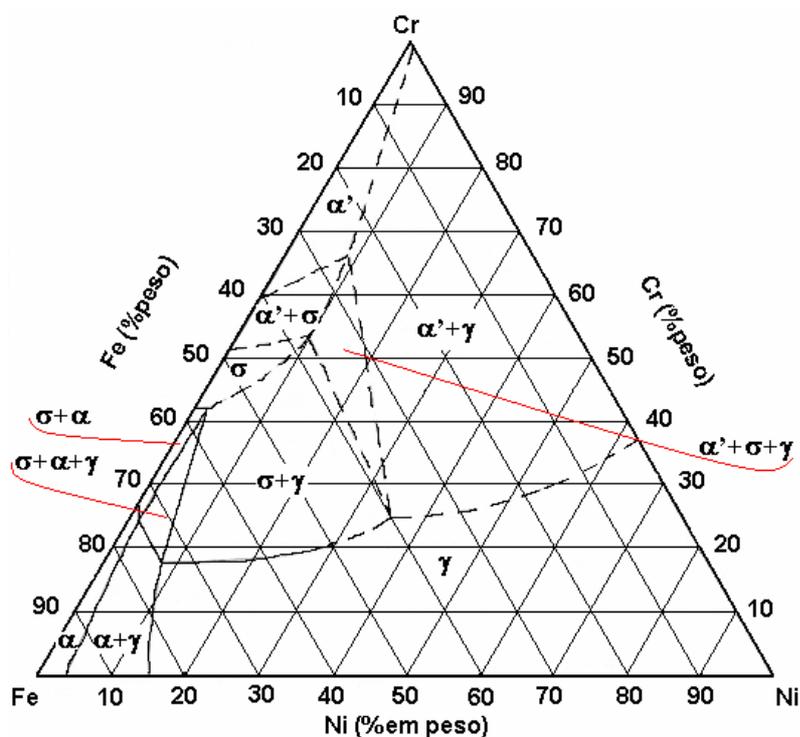


Figura 2.8: Seção isotérmica a 650 °C do ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR & RIVLIN, 1988).

Para se poder avaliar o efeito de todos os elementos que constituem os aços inoxidáveis na estrutura obtida após a solidificação, foram desenvolvidas expressões que os agrupam conforme seus efeitos ferritizante e austenitizante, denominados, respectivamente, por cromo equivalente e níquel equivalente (PADILHA & GUEDES, 1994). As equações (2.9) e (2.10) apresentam os critérios de cromo e níquel equivalentes propostos por Espy (1982):

$$Cr_{equivalente} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb + 5\%V + 3\%Al \quad (2.9)$$

$$Ni_{equivalente} = \%Ni + 30\%C + 0,87\%Mn + 0,33\%Cu + A(\%N - 0,045) \quad (2.10)$$

onde:

- $A = 30$, se $0 < N < 0,2$
- $A = 22$, se $0,21 < N < 0,25$
- $A = 20$, se $0,26 < N < 0,35$

A partir de expressões como as equações (2.9) e (2.10) são construídos diagramas que permitem que se obtenha, em primeira aproximação, a microestrutura a ser obtida para uma determinada composição química. A Figura 2.9 apresenta o diagrama proposto por Espy (1982).

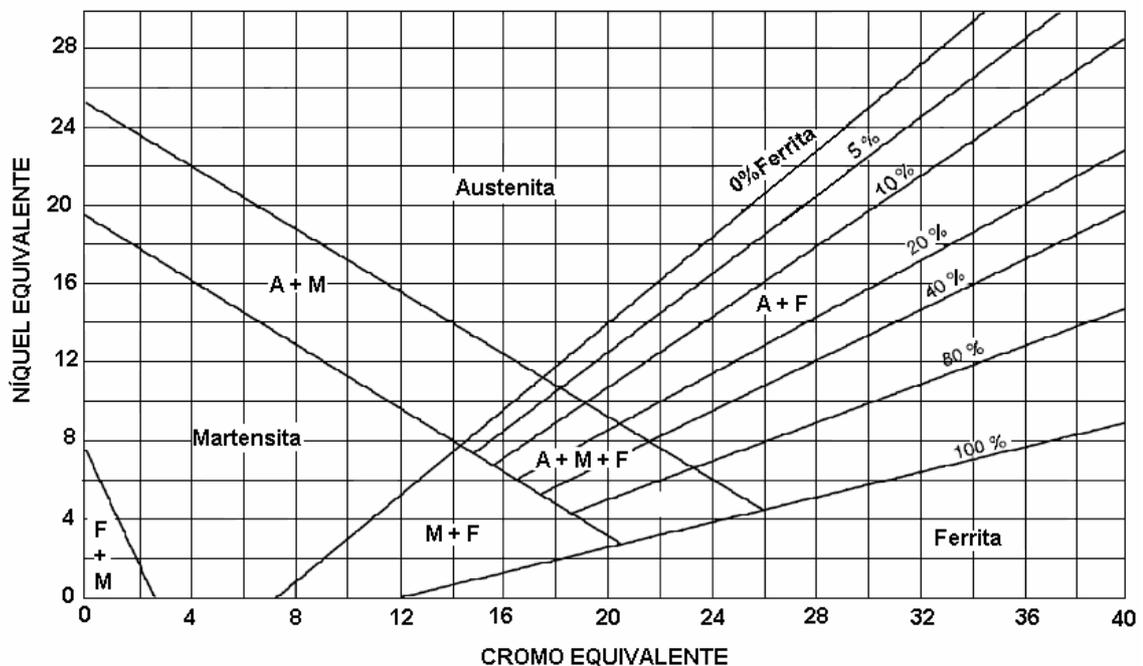


Figura 2.9: Diagrama de Espy (ESPY, 1982).

Outra possibilidade para se prever as fases presentes em uma determinada liga é utilizar os valores de cromo e níquel equivalentes em cortes isotérmicos do diagrama ternário Fe-Cr-Ni (PADILHA & GUEDES, 1994).

Adotando os valores de cromo e níquel equivalentes propostos por Espy (1982) e considerando como composição química do aço ISO 5832-1 a composição fornecida pela Villares Metals: 0,017%C – 0,35%Si – 1,75%Mn – 0,025%P – 0,001%S – 17,8%Cr – 2,76%Mo – 14,3%Ni – 0,07%Cu – 0,077%N – 0,004%O, e que os elementos estão todos em solução sólida, ter-se-ia como valor de cromo equivalente 21,09 %, e níquel equivalente 17,69%. Adotando-se estes fatos, e traçando-se sobre a Figura 3.3, nota-se que o tratamento isotérmico deste aço a 1100 °C, seguido de resfriamento rápido, é capaz de formar a estrutura 100% austenítica.

2.5.3 – Precipitação de Fases Intermetálicas

Três tipos de fases intermetálicas ocorrem mais freqüentemente em aços inoxidáveis autênticos: fase sigma (σ), fase qui (χ) e fase de Laves (η). A seguir discutem-se estes três tipos de fases individualmente.

2.5.3.1 – Formação de fase sigma (σ)

Uma fase muito dura e frágil foi identificada em 1927 no sistema Fe-Cr-Ni por Baian e Griffiths (HALL & ALGIE, 1966), a qual foi chamada posteriormente de fase sigma por Jette e Foote em 1936 (HALL & ALGIE, 1966). Nos aços inoxidáveis dos sistemas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn, abaixo de 1000 °C pode ocorrer formação de fase sigma (σ), que é um intermetálico com dureza entre 900 e 1000 Vickers. A fase sigma tem como conseqüência de seu aparecimento perda de tenacidade e de resistência à corrosão do aço, pois ela consome muito cromo e molibdênio da matriz para sua formação (PADILHA & GUEDES, 1994).

Nos sistemas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn, a fase sigma tem composição Fe-Cr, Fe-Mn, Cr-Mn e Fe-Cr-Mn e estrutura cristalina tetragonal com 30 átomos por célula unitária. Os parâmetros de rede da fase sigma são apresentados na Tabela 2.7. A fase sigma não é magnética em temperatura ambiente (HALL & ALGIE, 1966).

Tabela 2.7: Parâmetros de rede da fase sigma (HALL & ALGIE, 1966).

Composição	a (Å)	c (Å)
Fe-Cr 46,5 at%Cr	8,799	4,554
Cr-Mn 20 at%Cr	8,855	4,587
Fe-Cr-Mo	8,879	4,588

A precipitação de fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos, ocorre em regiões de elevada energia, como pontos triplos e junto a carbonetos e nitretos, pois a fase sigma apresenta dificuldade de nucleação (WEISS & STICKLER, 1972).

A fase sigma não dissolve carbono e nitrogênio, os quais apresentam maior solubilidade na austenita do que na ferrita. Elementos que não dissolvem em sigma atrasam sua formação, sendo sua ocorrência precedida pela formação de fases ricas nesses elementos, tais como carbonetos e nitretos (HALL & ALGIE, 1966; PADILHA & GUEDES, 1994).

Em geral todos os elementos estabilizadores da fase α (ferrita) favorecem a formação de sigma (σ). Pequenas quantidades de níquel e manganês aumentam a taxa de formação de sigma, mas em grandes quantidades, com a estabilização da austenita, retardam a formação da mesma. Adições de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também contribuem para a formação de sigma (σ) (PADILHA & GUEDES, 1994).

2.5.3.2 – Formação de fase qui (χ)

A fase qui tem estequiometria dada por $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. Para que sua ocorrência seja viável, os teores de Mo devem ser superiores a 3% em peso no sistema Fe-Cr-Ni (BRANDI, 1992). Esta fase tem sido identificada em aços inoxidáveis austeníticos e duplex e tem composição próxima da fase sigma (WEISS & STICKLER, 1972), embora ela possa dissolver carbono, o que não ocorre com a fase sigma. Já o nitrogênio, tem o efeito de atrasar a formação de fase qui.

Embora a fase qui tenha sido muito menos estudada que a fase sigma, seu efeito nas propriedades dos aços inoxidáveis é considerado negativo devido ao

empobrecimento de cromo e molibdênio da matriz (PADILHA & GUEDES, 1994). Para os aços inoxidáveis sua formação ocorre na faixa de temperatura de 700 a 900 °C (WEISS & STICKLER, 1972; PADILHA & GUEDES, 1994).

2.5.3.3 – Formação de fase de Laves (η)

A fase de Laves pode formar-se nos aços inoxidáveis austeníticos com teores de molibdênio acima de 2%, após longos tratamentos térmicos de envelhecimento. Essa fase, nos aços inoxidáveis austeníticos, tem estequiometria dada por Fe_2Mo . A presença de titânio e nióbio também pode favorecer a ocorrência de fase de Laves com estequiometria Fe_2Ti e Fe_2Nb , respectivamente. A fase de Laves tem estrutura cristalina hexagonal, contendo 12 átomos por célula unitária, seus parâmetros de rede são: $a = 4,73 \text{ \AA}$ e $c = 7,72 - 7,85 \text{ \AA}$. A fase de Laves Fe_2Nb pode ser coerente com a matriz e causa considerável endurecimento por precipitação (PADILHA & GUEDES, 1994).

2.6 – AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS COM ELEVADO TEOR DE NITROGÊNIO

O nitrogênio existe na maioria dos aços em teores extremamente baixos, como impureza, no entanto sua presença em teores mais elevados nos aços inoxidáveis tem mostrado ser benéfica (SIMMONS, 1996; MACHADO & PADILHA, 2001).

Em 1925 foram publicados os primeiros trabalhos sobre os efeitos do nitrogênio em aços inoxidáveis. Em 1926 Adcock (1926) discutiu o aumento da solubilidade do nitrogênio com o aumento do teor de cromo. Verificou também o forte efeito endurecedor por solução sólida do nitrogênio. Muitos outros trabalhos foram publicados tratando dos efeitos do nitrogênio nos aços inoxidáveis. Mas, só a partir dos anos 80 é que ocorreu uma melhoria significativa das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos através da adição de nitrogênio (MACHADO & PADILHA, 1996).

Um aço pode ser considerado de “alto nitrogênio” se o percentual de nitrogênio for maior do que poderia ter por processamento à pressão atmosférica. Para

materiais ferríticos, este limite está acima de 0,08% em peso, enquanto para a maioria dos materiais austeníticos, ele está acima de 0,4% em peso (SIMMONS, 1996).

Ligas com nitrogênio têm grandes vantagens sobre ligas com carbono: (1) o nitrogênio tem maior tendência à formação de solução sólida intersticial do que o carbono e também maior aumento de resistência por refino de grão (*Hall-Petch*, ver Figura 2.10); (2) o nitrogênio é um forte estabilizador da austenita, reduzindo assim a quantidade de níquel requerida para a estabilização; (3) o nitrogênio reduz a tendência à formação de ferrita e ferrita induzida por deformação e também martensita; (4) a solubilidade do nitrogênio no estado sólido é maior do que a do carbono, reduzindo a tendência à precipitação; (5) o nitrogênio é benéfico para a resistência à corrosão por pite (SIMMONS, 1996).

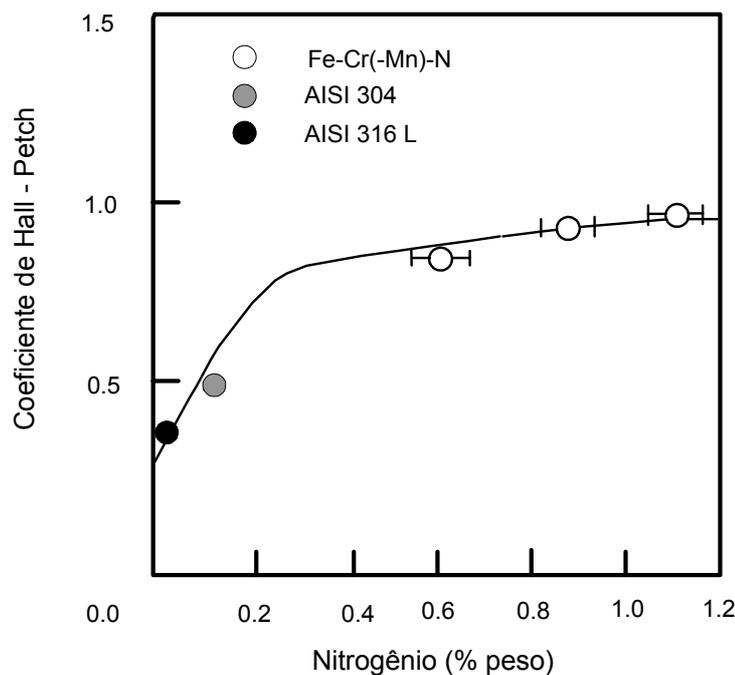


Figura 2.10: Coeficiente de Hall-Petch em função do teor de nitrogênio (SUMITA *et al*, 2004).

O surgimento de uma classe de aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, como o grau 9 da norma ISO (ISO 5832-9), aconteceu no início da década de 90, devido à necessidade de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão mais elevadas do que a do aço ISO 5832-1 tradicionalmente utilizado. Este novo aço inoxidável com alto

teor de nitrogênio (ISO 5832-9) ainda é pouco usado no Brasil e nos EUA. Porém, na Europa, vem tomando espaço do aço ISO 5832-1. O material está se tornando o aço preferido para fabricação de implantes. Sua composição química é apresentada na Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Composição química do aço ISO 5832-9 (ISO, 1992).

%C	0,08 (máx)
%Mn	2 - 4
%Si	0,75
%Cr	19,5 - 22
%Ni	9 - 11
%Mo	2 - 3
%Nb	0,25 – 0,8
%P	0,025 (máx)
%S	0,01 (máx)
%Cu	0,25 (máx)
%N	0,25 – 0,5
%Fe	balanço

% em peso.

Apesar das normas não apresentarem em seus textos a necessidade de um valor mínimo como parâmetro de resistência à corrosão por pite, a resistência deste aço é intrinsecamente alta, pois incorpora a influência do nitrogênio (AÇOS, 2003). Para os aços inoxidáveis ao nitrogênio esse parâmetro toma a denominação de “PREN” (*Pitting Resistance Equivalent Number*) e é calculado conforme equação abaixo (ISO, 1992).

$$\text{PREN} = 3,3 \% \text{Mo} + \% \text{Cr} + X \% \text{N} \quad (2.11)$$

onde:

- $X = 20$ - para aços inoxidáveis sem níquel;
- $X = 16$ - para os aços inoxidáveis austeníticos em geral.

O valor deste parâmetro neste aço é cerca de 35, o qual é comparativamente superior ao valor do aço ASTM F 138 / ISO 5832-1 (AÇOS, 2003).

Os aços inoxidáveis austeníticos estabilizados de alto nitrogênio apresentam um aumento da resistência à corrosão e resistência mecânica em relação aos aços inoxidáveis anteriores e constituem-se, atualmente, nos materiais de baixo custo mais promissores para a fabricação de implantes ortopédicos (SILVA NETO, 2001).

Na seqüência é apresentado um estudo específico sobre o efeito do nitrogênio nas características dos aços inoxidáveis (propriedades mecânicas e de corrosão). Porém, para um melhor entendimento, é realizado um estudo preliminar do diagrama Fe-N e das fases que ocorrem em um sistema Fe-Cr-Ni-N.

2.6.1 – Sistema Binário Fe-N

O sistema Fe-N (HANSEN & ANDERKO, 1958) apresenta um comportamento similar ao sistema Fe-C no que se refere às fases Fe- α (ferrita) e Fe- γ (austenita). A solubilidade máxima de nitrogênio na ferrita é de 0,10% em peso e ocorre a temperatura de 590 °C, decaindo para 0,004% a 200 °C. Para a fase γ a concentração máxima de nitrogênio ocorre a 650 °C e é de 2,8% em peso. Ver Figura 2.11.

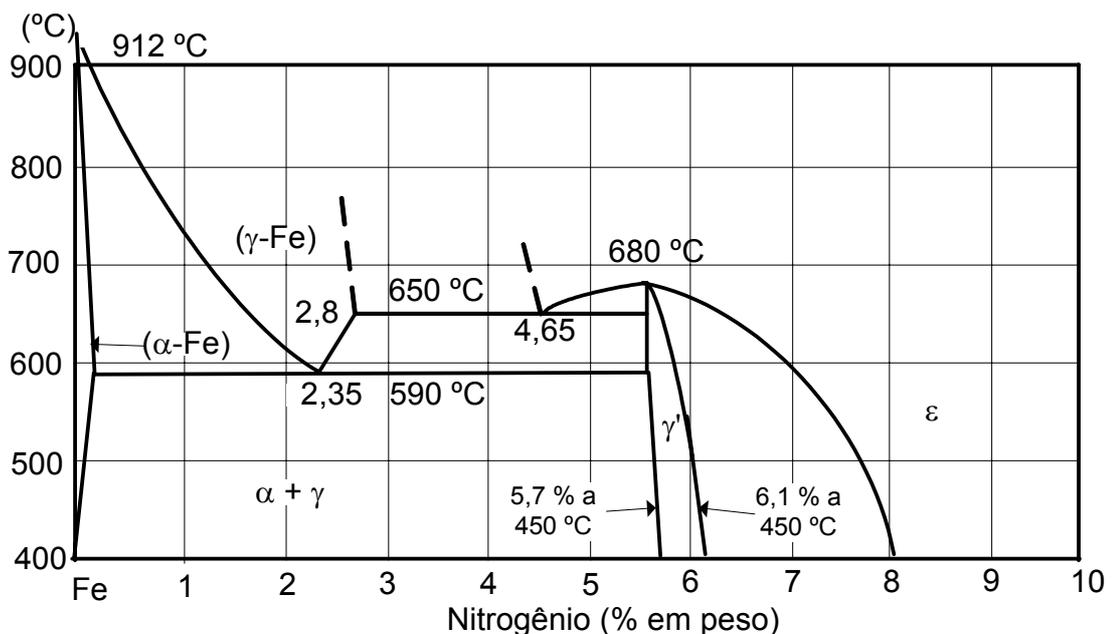


Figura 2.11: Diagrama de equilíbrio Fe-N (HANSEN & ANDERKO, 1958).

A solução sólida do nitrogênio no ferro γ é chamada nitroaustenita ou campo γ no diagrama Fe-N. Esta fase tem uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), com átomos de nitrogênio ocupando os interstícios de uma maneira aleatória. À temperatura de 590 °C e para um teor de 2,35% em peso de nitrogênio, a fase γ sofre uma decomposição eutetóide, na qual a fase nitroaustenita, quando resfriada lentamente, se decompõe em duas fases, a nitroferrita (solução sólida do nitrogênio no ferro α) e o nitreto γ' (Fe_4N).



Quando o resfriamento abaixo da zona crítica (590 °C) é muito rápido, não há tempo para nucleação dos nitretos, formando a nitromartensita que é uma solução sólida supersaturada de nitrogênio no ferro α .

O parâmetro de rede (a) da nitroaustenita (γ) varia em função da quantidade de nitrogênio em solução sólida. Para 0,81 % peso tem-se um $a = 3,594$; enquanto para 2,23 % peso este valor sobe para $a = 3,646 \text{ \AA}$ (HANSEN, 1958). Comparando-se estes valores ao parâmetro de reticulado do Fe - γ puro ($a = 3,51 \text{ \AA}$), conclui-se que a adição de nitrogênio em solução sólida aumenta o parâmetro de reticulado da austenita.

A seguir as fases presentes no diagrama Fe-N, correspondentes a nitretos, são apresentadas e discutidas.

2.6.1.1 - Fase γ' (Fe_4N)

A fase γ' (Fe_4N) apresenta uma faixa estequiométrica entre 5,7 a 6,1% em peso de nitrogênio a 450 °C e é estável abaixo de 690 °C. Em sua estrutura cristalina os átomos de ferro formam uma rede cúbica de face centrada, com átomos de N distribuídos de modo ordenado nos interstícios octaédricos. A fase γ' (Fe_4N) constitui um nitreto de ferro que confere ao material uma boa resistência mecânica.

2.6.1.2 - Fase ε (Fe_{2-3}N)

Para maiores teores de nitrogênio surge a fase ε (Fe_{2-3}N) com estrutura hexagonal compacta. Esta fase pode existir em várias temperaturas, com uma ampla

gama de composições (teor em peso de nitrogênio entre 4,35 e 11,00%). A 700 °C pode-se ter essa fase em uma concentração de nitrogênio que seja inferior à concentração necessária para formar a fase γ' (Fe_4N). A 650 °C esta fase, com 4,65% N, sofre uma decomposição eutetóide em $\gamma + \gamma'$. A fase ε (Fe_{2-3}N) constitui um nitreto de ferro que confere ao material uma boa resistência ao desgaste. Apresenta uma maior dureza e menor ductilidade que a fase γ' (Fe_4N).

2.6.1.3 - Fase ξ (Fe_2N)

Esta fase surge para teores de nitrogênio entre 11,00 e 11,35% em peso e temperaturas inferiores a 500 °C e possui uma célula unitária ortorrômbica. A fase ξ (Fe_2N) é indesejável em aplicações mecânicas devido a sua alta fragilidade e baixa aderência ao substrato.

2.6.1.4 - Fase α'' (Fe_{16}N_2)

A fase resulta do aquecimento da nitromartensita abaixo de 200 °C, onde seria convertida em $\text{Fe}_4\text{N} + \alpha - \text{Fe}$ a 120°C. A esta temperatura forma-se a fase intermediária α'' (Fe_{16}N_2) que pode ser considerada como uma martensita ordenada de nitrogênio. Sua estrutura cristalina apresenta uma unidade básica formada por oito células tetragonais de corpo centrado da estrutura martensítica original, deformadas e alargadas.

2.6.2 – Fases que Ocorrem no Sistema Fe-Cr-Ni-N

O nitrogênio tem um forte efeito austenitizante (OMSÉN & ELIASSON, 1971). Devido a esse efeito, os aços inoxidáveis do sistema Fe-Cr-Ni-N têm o campo de estabilidade da austenita bastante aumentado em relação aos aços inoxidáveis do sistema Fe-Cr-Ni. Adições de 0,7% em peso de nitrogênio, tanto no estado líquido como no estado sólido, em um aço inoxidável 25%Cr-5%Ni, que tem microestrutura duplex ferrítico-austenítica, são suficientes para tornar a microestrutura desse aço completamente austenítica (MACHADO, 1999).

O efeito austenitizante do nitrogênio também pode ser observado no diagrama de Espy (ESPY, 1982), utilizado para prever as microestruturas resultantes em temperatura ambiente, após processo de soldagem. O diagrama de Espy utiliza os conceitos de cromo e de níquel equivalentes, onde o nitrogênio tem um efeito

austenitizante que varia de 14 a 30 vezes em relação do níquel (ESPY, 1982). O diagrama de Espy é apresentado na Figura 2.9 e as equações para os cálculos do cromo e do níquel equivalentes são as equações (2.9) e (2.10) respectivamente (pág. 35). À medida que o teor de nitrogênio é aumentado na liga seu efeito austenitizante não é proporcional à sua concentração (ESPY, 1982).

Além de aumentar o campo de estabilidade da austenita, a adição de elevados teores de nitrogênio em aços inoxidáveis pode acabar causando a precipitação de nitretos, pois abaixo de 1100 °C a solubilidade do nitrogênio é bastante limitada (MACHADO, 1999).

A reação de precipitação ocorre quando, para uma condição de equilíbrio, ultrapassa-se o limite de solubilidade da matriz para certo soluto. Assim a solução sólida supersaturada em soluto dá origem a uma solução sólida empobrecida em soluto (com a mesma estrutura cristalina e composição química similar a da solução sólida supersaturada) a um precipitado com composição química e, geralmente, estrutura cristalina diferentes da matriz (solução sólida) (MACHADO, 1999). A Figura 2.12 mostra uma curva de solubilidade de nitrogênio em um aço inoxidável do sistema Fe-Cr-Ni-N (ZHENG, 1991).

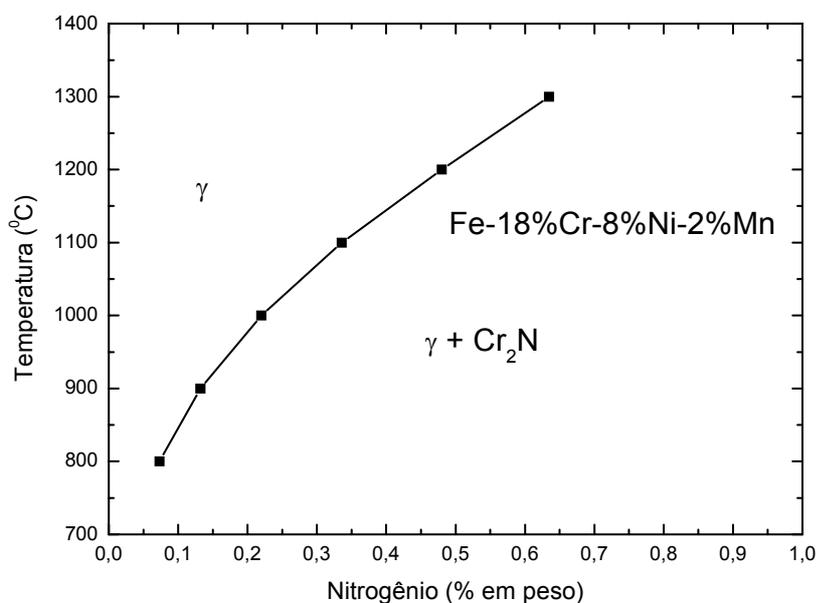


Figura 2.12: Curva de solubilidade do nitrogênio para um aço inoxidável do sistema Fe-Cr-Ni (ZHENG, 1991). γ indica austenita e Cr_2N indica o nitreto de cromo.

Esta reação de precipitação pode ser descrita como:



onde φ' é a matriz supersaturada, φ a matriz empobrecida em soluto e β o precipitado.

O precipitado (β), que irá formar-se em uma liga, dependerá da energia livre de formação do mesmo e da temperatura de exposição (tratamento térmico). A Tabela 2.9 mostra as entalpias de formação de alguns nitretos e carbonetos.

Tabela 2.9: Entalpias de formação de alguns nitretos e carbonetos que ocorrem em aços inoxidáveis (GOLDSCHMIDT, 1967).

Fase	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (Å)	Dureza [kgf/mm ²]	Entalpia de formação [kcal/mol]
Cr ₂ N	Hexagonal compacta	a = 4,759 – 4,805 c = 4,438 – 4,479	1570	-31
CrN	Cúbica	a = 4,149	1083	-30
Fe ₄ N	Cúbica de fases centradas	a = 3,791 – 3,801	--	-2,6
Cr ₇ C ₃	Hexagonal compacta	a = 4,53 c = 14,01	1000	-16,4
Cr ₂₃ C ₆	Cúbica de fases centradas	a = 10,60	1600	-42,5

Vários nitretos podem ocorrer em aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio (AGREN, 1979; STEIN & WITULSKI, 1990), mas os principais nitretos que ocorrem nos aços inoxidáveis são CrN e Cr₂N (HERTZMAN & JARL, 1987; HERTZMAN, 1987). O CrN tem entalpia de formação muito próxima à do Cr₂N (ver Tabela 2.9). Tanto o Cr₂N como o CrN podem dissolver algum ferro. O primeiro dissolve cerca de 10% em peso de ferro e o segundo cerca de 6% (RAGHVAN, 1987).

Existem outros fatores, além da entalpia de formação dos precipitados, que influenciam na precipitação de uma determinada fase. Os processos de nucleação, de crescimento e de coalescimento dos precipitados, bem como a competição entre esses processos, levam à formação de precipitados com morfologias e distribuição bastante diferenciados (MACHADO, 1999).

A seguir são descritos os mecanismos de precipitação a partir de uma solução sólida supersaturada, relacionados com a precipitação contínua e descontínua.

2.6.2.1 - Precipitação contínua

A precipitação contínua caracteriza-se por apresentar uma variação contínua de soluto na região junto à ocorrência da precipitação.

Os primeiros estágios da precipitação contínua consistem no agrupamento de átomos de soluto. Esse agrupamento, ao atingir um tamanho crítico, possibilita a formação de um núcleo. Esse núcleo, frequentemente coerente com a matriz, cresce tornando-se um precipitado metaestável o qual dá origem a uma partícula mais estável. O precipitado formado tem uma combinação de interfaces coerentes ou semicoerentes e interfaces incoerentes. As interfaces coerentes e semicoerentes apresentam pequena mobilidade. Já as interfaces incoerentes apresentam elevada mobilidade de crescimento por difusão. A Figura 2.13 apresenta um modelo de precipitado que apresenta interfaces coerentes ou semicoerentes e interfaces incoerentes.

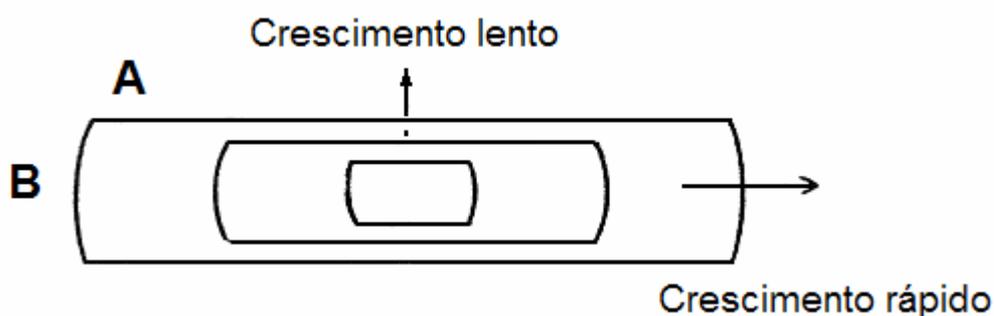


Figura 2.13: Modelo de precipitado com relações de coerência com a matriz. A é a interface coerente. B é a interface incoerente e tem o crescimento controlado por difusão (PORTER & EASTERLING, 1981).

2.6.2.2 - Precipitação descontínua

Os fatores que parecem propiciar a ocorrência de precipitação descontínua são: i) a existência de um desajuste mínimo entre o parâmetro de rede da matriz e do precipitado; ii) diferenças superiores a 11% entre os raios atômicos do soluto e do solvente; iii) as relações de orientação entre os grãos. Existem contornos de grão em que se observa precipitação descontínua e em outros não (ITO, 1981). No entanto não houve grandes avanços até os dias de hoje, no que diz respeito a um modelo que explique a ocorrência deste tipo de precipitação em alguns sistemas e em outros não, fazendo com que não se possa, com um modelo simples, prever a ocorrência ou não de precipitação descontínua em um determinado sistema. Isso porque vários são os fatores que contribuem para que a precipitação descontínua ocorra (MACHADO, 1999).

A nucleação da precipitação descontínua ocorre habitualmente em contornos de grão, ocorrendo conjuntamente com a migração dos mesmos. Como consequência da precipitação descontínua tem-se, junto ao precipitado, uma matriz empobrecida em soluto a qual tem a mesma orientação cristalina da matriz supersaturada em que não ocorreu precipitação (CHRISTIAN, 1965).

Dois modelos para o entendimento da precipitação são propostos na literatura. No primeiro deles, a precipitação no contorno induz a movimentação do mesmo. Este mecanismo predominaria em temperaturas mais baixas (TU & TURNBULL, 1967). No segundo, a movimentação do contorno é que favorece a precipitação. Este último mecanismo ocorreria em temperaturas mais elevadas, próximas das de recristalização do material (FURNELLE & CLARK, 1972).

Na Figura 2.14 é apresentado o esquema de início de precipitação descontínua proposto por Tu & Turnbull (1967). O precipitado formado no contorno de grão tem forma de disco ou placa e apresenta um plano de hábito com um dos grãos do contorno. Esse plano de hábito é uma interface coerente ou semicoerente e tem baixa energia. A outra interface do precipitado é incoerente com a matriz e apresenta elevada energia. Para que ocorra diminuição dessa energia ocorre à migração do contorno de grão, envolvendo todo o precipitado dentro do grão. O precipitado fica ligado ao contorno apenas por uma ponta. Este processo repete-se e novos precipitados nucleiam (TU & TURNBULL, 1967).

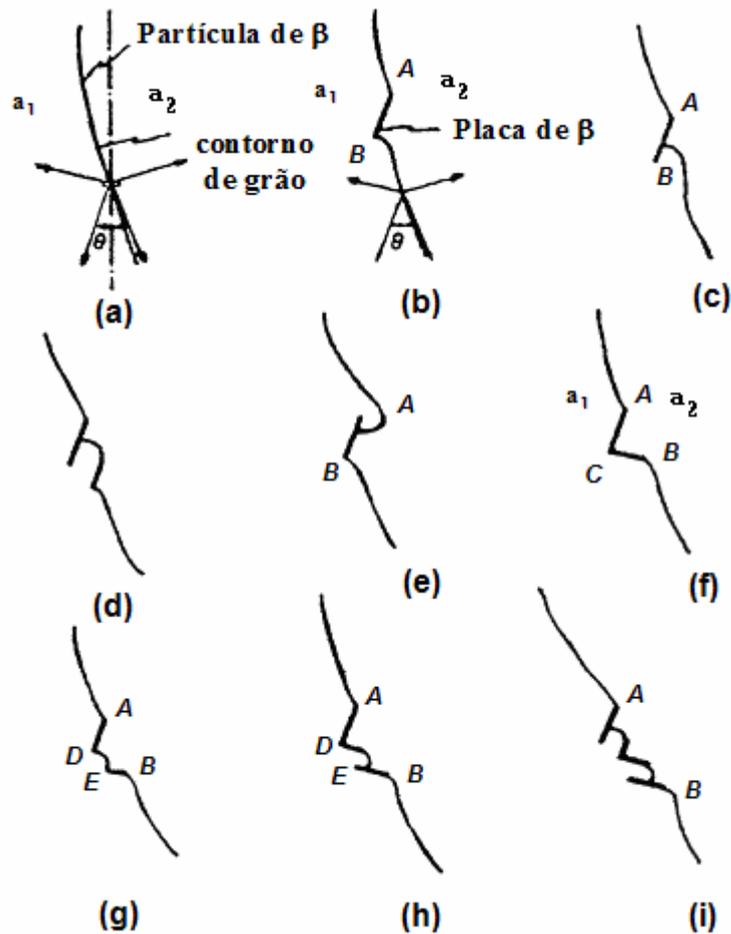


Figura 2.14: Modelo de precipitação descontínua (TU & TURNBULL, 1967).

No mecanismo onde a migração do contorno induz a precipitação descontínua, o contorno de grão, em movimento, interage localmente com o precipitado, desenvolvendo uma estrutura lamelar. Nesse caso, o precipitado pode apresentar duas morfologias, podendo apresentar relação de orientação com a matriz ou não (FURNELLE & CLARK, 1972). A ocorrência de precipitação descontínua onde a migração do contorno induz a precipitação é apresentada na Figura 2.15. Morfologicamente a precipitação é muito similar à reação eutetóide. Porém, neste caso a reação pode ser descrita conforme apresentado na equação de reação (2.13).

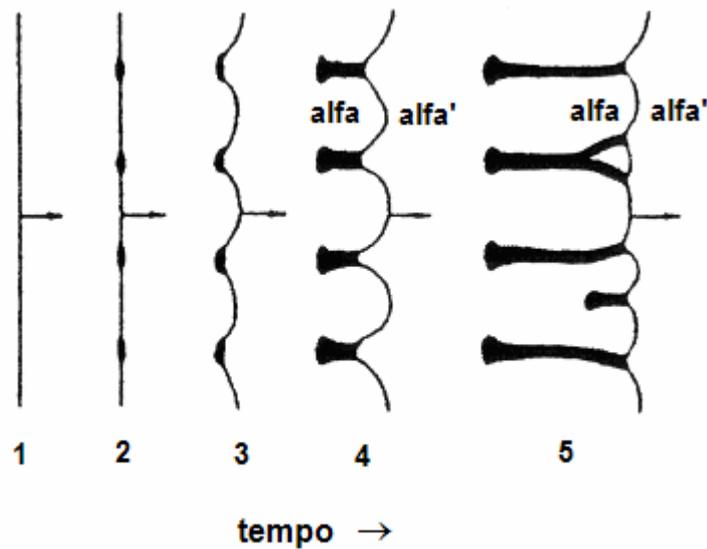


Figura 2.15: Modelo de ocorrência de precipitação descontínua (FURNELLE & CLARK, 1972).

2.6.3 – Efeitos do Nitrogênio nas Características dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Muitos trabalhos descrevem as excelentes propriedades propiciadas pela adição de nitrogênio aos aços inoxidáveis. O nitrogênio causa aumento das resistências à corrosão por pite e à corrosão sob tensão e inibe a corrosão intergranular (sensitização). Causa também aumento nas resistências à fluência e à fadiga, além de aumentar os limites de escoamento e de resistência (SIMMONS, 1996; VOGT, 2001; MACHADO & PADILHA, 2001; BABA *et al*, 2002).

A grande maioria dos efeitos benéficos do nitrogênio nos aços inoxidáveis está associada à sua presença em solução sólida. Desses efeitos destacam-se: seu acentuado papel como endurecedor por solução sólida, aumentando os limites de escoamento e resistência e seu efeito austenitizante, cerca de 20 vezes maior do que o do níquel. O nitrogênio inibe a formação de martensita durante o resfriamento e a induzida por

deformação. Causa também um arranjo mais planar de discordâncias quando o aço é deformado. Isso tem influência positiva no comportamento em fluência e em fadiga. Ele atrasa algumas transformações de fase, melhorando também a resistência à corrosão (GAVRILJUK & BERNS, 1999; MACHADO & PADILHA, 1996).

Grande parte dos benefícios da adição de nitrogênio deve-se à forma particular com que seus átomos se distribuem no reticulado cristalino do ferro e alteram sua configuração eletrônica. Cálculos teóricos da estrutura de bandas eletrônicas para austenita de ferro puro e para austenita em ligas Fe-C e Fe-N permitem prever uma distribuição da densidade eletrônica do ferro devido à presença de carbono ou nitrogênio em solução. Esses cálculos mostram que em ligas Fe-C os átomos de carbono podem ocupar posições intersticiais vizinhas ao reticulado, com uma distribuição eletrônica contendo menos elétrons livres na estrutura, o que favorece um caráter mais covalente das ligações químicas nessas soluções. Nas ligas Fe-N a distribuição dos átomos de nitrogênio na austenita é típica de estrutura com ordem de curto alcance. Os átomos de N têm dificuldade em ocupar sítios vizinhos, a estrutura fica ordenada e, em consequência, há mais elétrons livres e é maior o caráter metálico da ligação (GAVRILJUK & BERNS, 1999).

As propriedades mecânicas são influenciadas pela distribuição dos átomos e elétrons na solução sólida. Quanto maior for o caráter metálico da ligação maior é a plasticidade do material. A maior concentração de elétrons livres na estrutura facilita a movimentação de discordâncias, tornando a liga mais dúctil.

O efeito da adição de nitrogênio no limite de escoamento e limite de resistência é apresentado na Figura 2.16.

No trabalho de Garzón & Tschiptschin (2005), observou-se o marcado efeito do teor de nitrogênio na dureza de dois aços, um inoxidável austenítico (UNS S30403) e outro duplêx com estrutura ferrítica – austenítica (UNS S31803). Notou-se que ocorre uma variação linear da dureza com o teor de nitrogênio, atingindo-se valores da ordem de 4,15 GPa (≈ 390 HV) para o aço austenítico com teores de nitrogênio da ordem de 1,1% em peso (Figura 2.17).

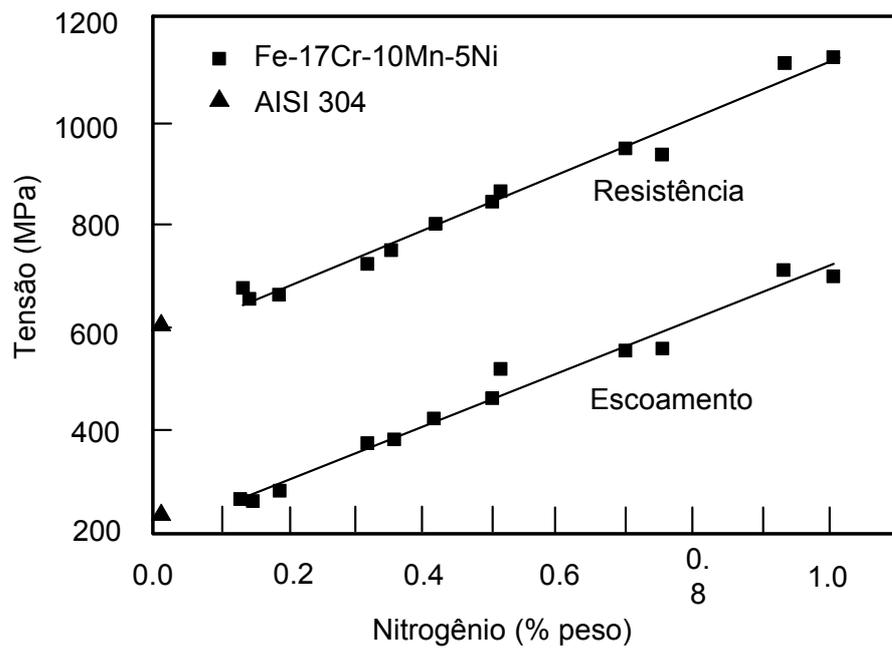


Figura 2.16: Efeito da adição de nitrogênio em solução sólida no aço inoxidável austenítico (SIMMONS, 1996).

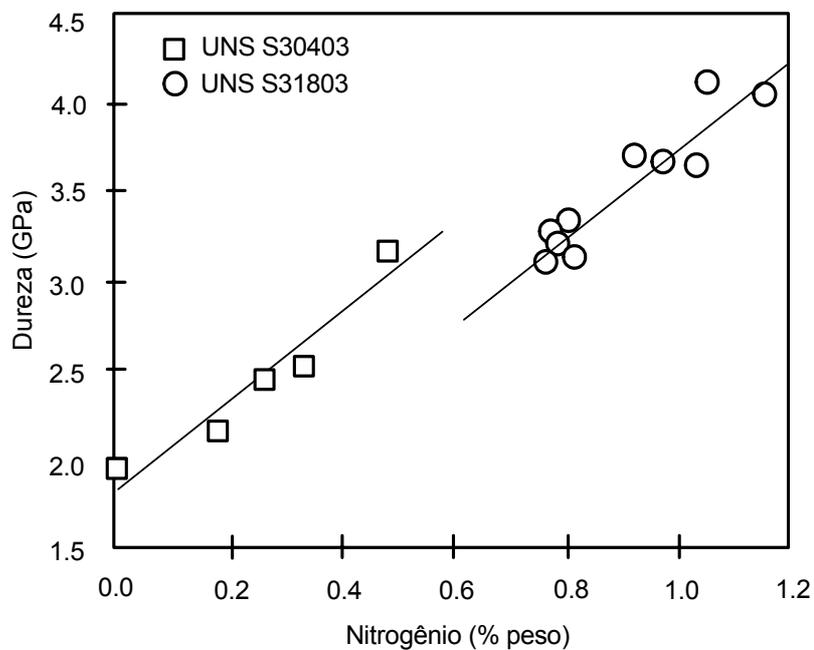


Figura 2.17: Dureza dos aços UNS S30403 e UNS S31803, como função do teor de nitrogênio (GARZÓN & TSCHPTSCHIN, 2005).

Gavriljuk & Berns (1999) observaram que a substituição parcial ou total de carbono por nitrogênio, tanto em aços austeníticos quanto em aços martensíticos, promove um ordenamento de curto alcance dos átomos intersticiais e substitucionais, aumenta o caráter metálico das ligações atômicas e leva a uma distribuição planar das discordâncias. O ordenamento de curto alcance promove o aumento da resistência à corrosão localizada intergranular (pois nos aços com carbono ocorre segregação atômica, tanto no interior do grão quanto nos contornos de grão) bem como retarda a formação de precipitados. O aumento do caráter metálico das ligações atômicas é o principal responsável pelo aumento da plasticidade e da favorável relação entre o limite de escoamento e a tenacidade. A distribuição planar das discordâncias aumenta consideravelmente a resistência à fluência e à fadiga destes aços contendo altos teores de nitrogênio (GARZÓN & TSCHIPTSCHIN, 2005).

A análise da influência do teor de nitrogênio no limite de escoamento e limite de resistência não pode ser feita de forma isolada, mas em conjunto com a influência do tamanho de grão nestas mesmas propriedades. Para um mesmo tamanho de grão de um aço inoxidável austenítico, a resistência aumenta com o aumento do teor de nitrogênio. As equações abaixo possibilitam a determinação aproximada do limite de escoamento (σ_y) e de resistência (σ_R), para aços inoxidáveis, levando em conta o efeito de elementos em solução sólida (% peso), dentre eles o nitrogênio (PICKERING, 1989).

$$\begin{aligned} \sigma_R = & 449,5 + 852,5 N + 542,5 C + 37,2 Si - 1,5 Ni + 18,6 Mo \\ & + 77,5 Nb + 46,5 Ti + 18,6 Al + 2,2 \delta + 7,1 y^{-1/2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \sigma_y = & 63,5 + 496 N + 356,5 C + 20,1 Si + 3,7 Cr + 14,6 Mo + \\ & 4,5 W + 40,3 Nb + 26,3 Ti + 12,7 Al + 2,5 \delta + 7,1 d^{1/2} \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde:

- δ = % em volume de ferrita;
- d = diâmetro de grão [mm];
- y = número de maclas por milímetro.

Com relação à dureza, o nitrogênio é o elemento mais efetivo para produzir endurecimento por solução sólida nos aços inoxidáveis austeníticos. O nitrogênio aumenta também o endurecimento por encruamento dos aços austeníticos, pelo fato de diminuir a energia de defeito de empilhamento (EDE), também conhecida como energia de falha de empilhamento (Figuras 2.18 e 2.19) (PICKERING, 1989).

O menor valor de energia de falha de empilhamento leva a uma maior separação das discordâncias parciais, maior ordem das discordâncias planares e redução do escorregamento com desvio (*cross slip*), aumentando a capacidade de encruamento do material.

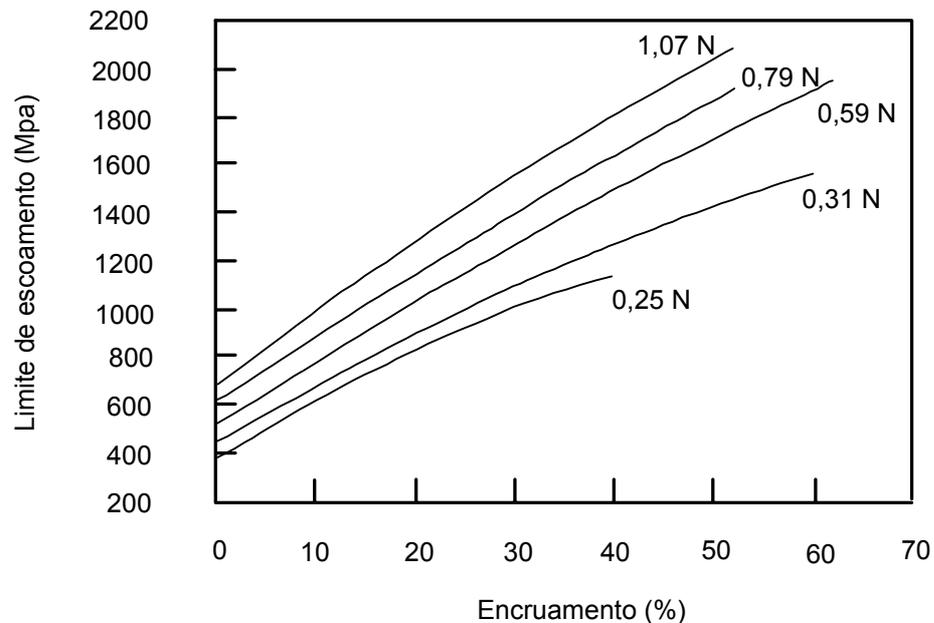


Figura 2.18: Efeito do encruamento no limite de escoamento do aço Fe-18Cr-(7-18Mn) (SIMMONS, 1996).

A resistência à fluência também é influenciada pelo teor de nitrogênio. Existe um aumento de aproximadamente 50°C na temperatura em que ocorre a ruptura do material por fluência quando o aço possui alto teor de nitrogênio. A explicação está na formação de arranjos de curto alcance entre o cromo e o nitrogênio, o que dificulta a movimentação das discordâncias (OWEN, 1990).

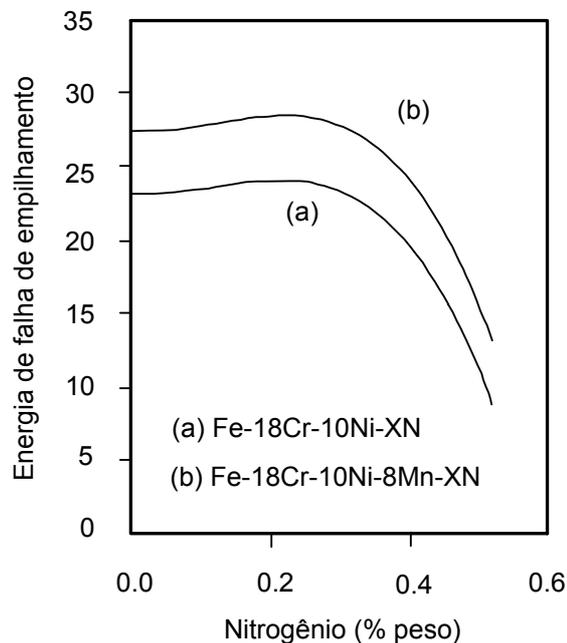


Figura 2.19: Energia de falha de empilhamento de dois aços inoxidáveis, em função do teor de nitrogênio (YAKUBTSOV *et al*, 1999).

No que diz respeito ao comportamento sob fadiga, diversos autores já demonstraram em seus trabalhos que a presença de teores mais elevados de nitrogênio em solução sólida em aços inoxidáveis austeníticos altera o comportamento à fadiga destes aços (VOGT, 2001; SIMMONS, 1996). A melhoria no comportamento à fadiga destes aços é justificada pelo aumento significativo no estágio de iniciação da trinca. A dificuldade da iniciação da trinca deve-se principalmente à formação de arranjos planares de discordância. A resistência à fadiga é diretamente proporcional à dificuldade de ocorrer escorregamentos com desvio de discordâncias. Esta dificuldade, por sua vez, está associada a baixos valores de energia de defeito de empilhamento (EDE).

A ductilidade da austenita diminui com a redução da EDE em consequência da não ocorrência de escorregamentos com desvio, não permitindo assim a formação de bandas de fadiga mais largas. Esse efeito dificulta tanto a nucleação, como o crescimento das trincas de fadiga (SCHRAMM & REED, 1975). Baixas EDE permitem que as discordâncias se movimentem conservativamente na mesma família de planos, de modo que discordâncias com sinais opostos se aniquilam durante o processo de fadiga.

A Tabela 2.10 apresenta propriedades mecânicas de alguns materiais utilizados como biomateriais, entre eles, o aço de alto nitrogênio (ISO 5832-9).

Tabela 2.10: Propriedades mecânicas de materiais utilizados como biomaterial (WWW¹; WWW²).

Material	σ_R [MPa]	σ_y [MPa]	A [%]	Dureza [HB]
Ti	220	140	54	70
Ti-6Al-4V	950	880	14	334
CoCrMo	1035	585	25	290
ABNT 316L	540	240	40	160
ISO 5832-1	490	190	45	170
ISO 5832-9	730	430	40	230

Tem sido observado que há um teor de nitrogênio limite acima do qual se reverte o efeito benéfico das adições de nitrogênio na ductilidade e na tenacidade. Este teor limite (que é ao redor de 0,5 % em peso) depende fortemente da composição do aço, principalmente dos teores de Ni, Co e Mn, e está associado a uma diminuição na concentração de elétrons livres com o aumento no teor de nitrogênio, e ao aumento simultâneo da energia de falha de empilhamento (EDE). Teores de nitrogênio maiores que este valor limite levam ao estabelecimento de uma temperatura de transição dúctil – frágil, que para teores de aproximadamente 1,2 % em peso está ao redor de 0° C (GARZÓN & TSCHIPTSCHIN, 2005).

Em relação à resistência a corrosão pode-se dizer que o nitrogênio tem efeito positivo quanto à corrosão generalizada em meios ácidos. Para a corrosão localizada existem várias teorias que procuram explicar os efeitos do nitrogênio, mas nenhuma é conclusiva, existindo ainda muitas contradições na literatura (MACHADO & PADILHA, 1996). No trabalho de Baba *et al* (2002) alguns mecanismos segundo os quais o nitrogênio melhora o comportamento à corrosão dos aços inoxidáveis são apresentados:

- A concentração de nitrogênio na camada passiva do metal a torna mais estável pela formação de nitretos e oxi-nitretos e conseqüentemente previne o ataque de ânions (Cl⁻);
- A adição de nitrogênio estabiliza a fase austenítica; e
- A adição de nitrogênio aumenta o tamanho da região de passivação através da redução do potencial de passivação e aumento do potencial de pite.

Na Figura 2.20, observa-se o efeito do nitrogênio na corrosão em frestas. Verifica-se que o nitrogênio tem efeito significativo no aumento da resistência a corrosão por frestas dos aços inoxidáveis de baixo Mn em meio de NaCl. Para potencial de 0,4V, teores de Nitrogênio da ordem de 0,5% reduziram a taxa de corrosão de aproximadamente 2700 miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia (mdd) para zero.

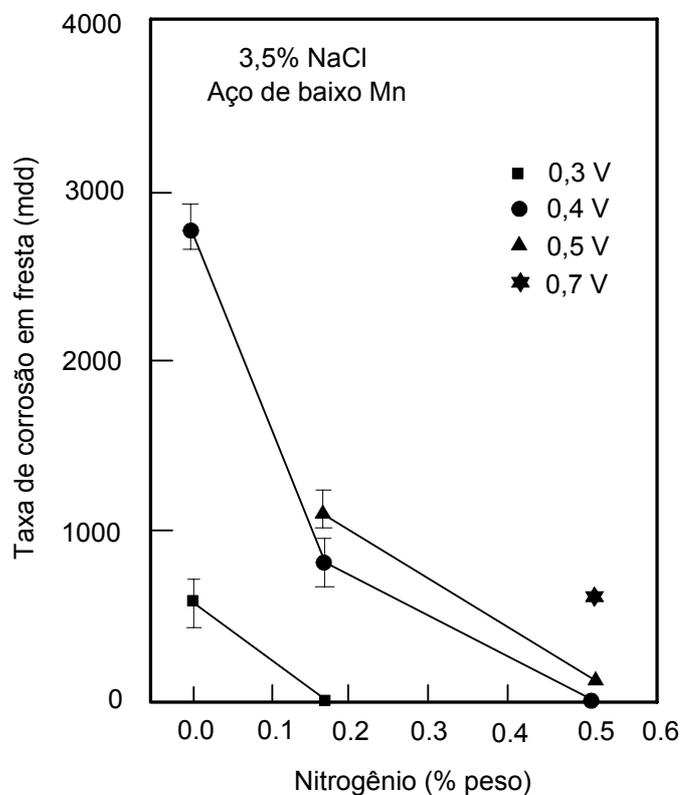


Figura 2.20: Efeito do teor de nitrogênio na taxa de corrosão em frestas em NaCl a 3,5% (BABA *et al*, 2002).

A influência do nitrogênio na melhoria da resistência à corrosão por pite pode ser verificada pelo trabalho de Speidel & Pedrazzoli (1991), cujos resultados são ilustrados na Figura 2.21, mostrando as tendências nas mudanças do potencial de pite de aços inoxidáveis austeníticos em solução salina causadas por elementos de liga.

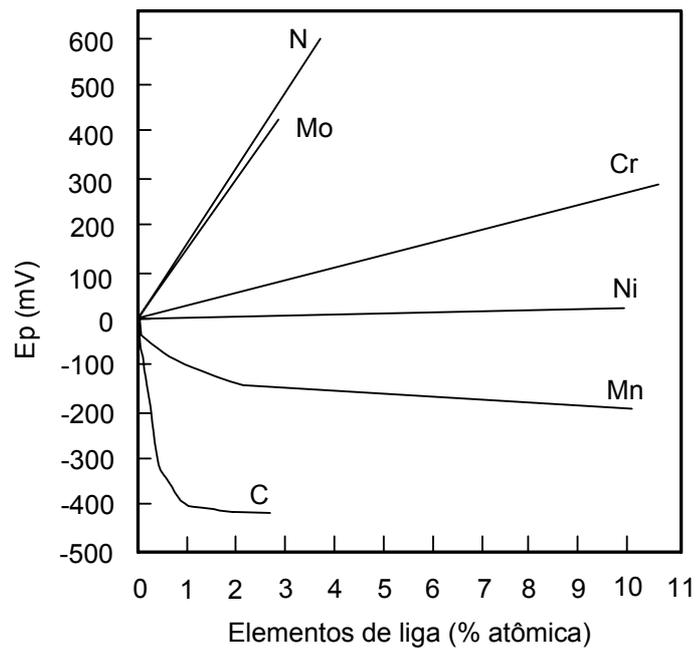


Figura 2.21: Influência dos elementos de liga na tendência do potencial de pite de aços inoxidáveis austeníticos em solução salina (SPEIDEL & PEDRAZZOLI, 1991).

Pode-se verificar que o nitrogênio é o elemento de liga que mais aumenta o potencial de pite, enquanto o manganês causa efeito contrário.

Nos trabalhos de Villamil *et al* (2004); Ossa *et al* (2003); Giordani *et al* (2003); Villamil *et al* (2002) e Aidar *et al* (1996), realizou-se um comparativo de resistência à corrosão entre os aços ISO 5832-1 e ISO 5832-9, citados respectivamente nos itens 2.5 e 2.6. Os resultados revelaram que a presença do nitrogênio em solução sólida gera um aumento acentuado da resistência à corrosão por

pite. Este ganho de propriedade pode ser atribuído ao aumento da estabilidade do filme passivo, favorecida pela presença do nitrogênio.

A elevada resistência à corrosão por pite e a baixa densidade de corrente de corrosão passiva, apresentadas pelos aços de alto nitrogênio, são propriedades altamente desejadas em materiais para aplicações ortopédicas. Tal fato leva a menor liberação de íons metálicos pelos processos de corrosão, reduzindo assim o risco de rejeição de um implante por reações alérgicas ou mesmo pela falha estrutural do implante (GIORDANI *et al*, 2003).

2.7 – IMPORTÂNCIA DA NATUREZA DA SUPERFÍCIE DO BIOMATERIAL UTILIZADO COMO IMPLANTE

A resposta biológica ao biomaterial artificial é largamente controlada pela composição e propriedades da superfície do implante. As propriedades da superfície dos implantes dependem, entre outros fatores, da rugosidade e da energia superficial (MONCADA, 1995; RESENDE, 1999). Assim, mantendo-se propriedades físicas e químicas vinculadas ao componente, como um todo (*bulk*), pode-se modular a resposta biológica via modificação de sua superfície (DINIZ *et al*, 2004).

A energia superficial influencia diretamente a capacidade de um líquido de se esparramar sobre uma determinada superfície (molhabilidade) e está intimamente relacionada com o processo de reparo, atuando através da capacidade de maior ou menor quantidade de líquidos, como sangue e água, de se aderirem ao substrato. A rugosidade superficial produz microirregularidades, responsáveis pela indução do processo de cicatrização, facilitando a orientação por contato e, conseqüentemente, a habilidade de movimentação das células para esta superfície. Exemplificando, com o intuito de acelerar ou melhorar a interação osso-implante, o implante costuma passar por um processamento, que pode seguir caminhos distintos. Pode-se optar por recobrir o implante com cerâmicas bioativas, dentre as quais se destaca a hidroxiapatita (HA), que é um fosfato de cálcio com composição $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ similar à composição da fase mineral do osso humano. Desta forma o recobrimento do implante com HA ajuda a estabelecer uma ligação química com o osso, pelo menos, nos estágios iniciais da

osseointegração. Uma outra opção envolve a criação de rugosidade superficial, isto é, a produção de uma topografia que gere um mecanismo adicional de ancoramento mecânico do implante ao osso. Atualmente essa topografia pode ser criada por meio de jateamento com óxidos abrasivos, associados ou não a tratamentos químicos com soluções ácidas ou básicas (DINIZ *et al*, 2004).

Um método utilizado no estudo da rugosidade consiste no levantamento do perfil da superfície, com uso de um equipamento denominado rugosímetro, com posterior determinação de parâmetros associados a esta característica.

Para o estudo da energia superficial a maneira mais simples é a medição do ângulo de contato, o qual representa um indicador fortíssimo de adesão celular. Emprega-se o método da gota Sésil que é descrito a seguir.

2.7.1 – Método da Gota Sésil

O método é utilizado para avaliar a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido apropriado. Os líquidos utilizados são comumente orgânicos e particularmente água para biomateriais.

As características da molhabilidade de um líquido sobre um sólido são determinadas pela energia da interface sólido/líquido e da interface sólido/vapor. Se a energia da interface sólido/líquido for alta, a tendência do líquido será a de formar uma bolha minimizando a interface e determinando uma situação de não-molhabilidade; mas se, por outro lado, a energia de interface sólido/vapor for alta, o líquido espalhar-se-á sobre a superfície sólida eliminando essa interface. A capacidade da superfície de se deixar molhar mostra uma tendência a deposição primária das biomacromoléculas na interface implante / tecido, devido a sua capacidade de adsorção dos primeiros biofilmes (MONCADA, 1995).

Para se discutir quantitativamente a molhabilidade, é necessário introduzir-se o conceito do ângulo de contato. Quando a gota de um líquido é depositada em uma superfície, esta gota forma um ângulo (θ) na superfície, chamado ângulo de contato que é definido como o ângulo formado entre a superfície sólida, a tangente na superfície do líquido e o ponto de contato dos dois, Figura 2.22. O ângulo de contato pode variar de 0 a 180 graus.

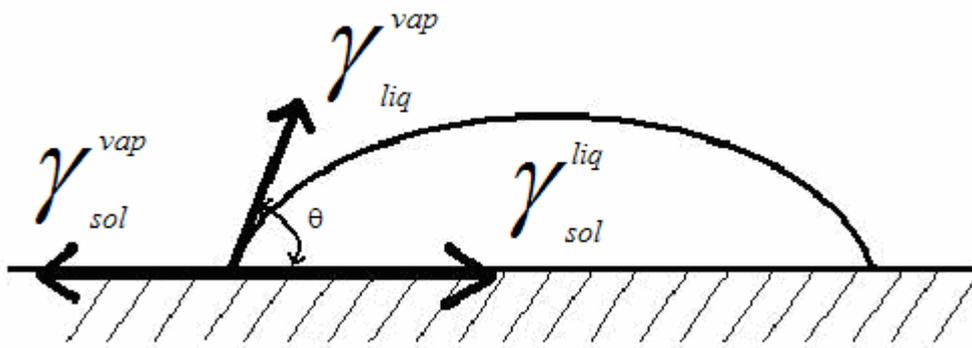


Figura 2.22: Representação das forças envolvidas na determinação do ângulo de contato de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida e os componentes da tensão superficial em equilíbrio no plano do substrato: γ representa a tensão superficial.

Os três tipos de molhabilidade podem ser interpretados de acordo com os seguintes valores do ângulo de contato:

Não-molhabilidade:	$\theta > 90^\circ$
Molhabilidade:	$\theta < 90^\circ$
Expansão:	$\theta \approx 0^\circ$

Como visto, o valor de $\theta = 90^\circ$ é então o limite entre a situação de molhabilidade e não-molhabilidade.

A avaliação laboratorial da molhabilidade é realizada após um rigoroso protocolo de limpeza e esterilização das amostras, seguido da deposição de uma gota de volume definido de líquido sobre a superfície do material e medição do ângulo de contato (θ). Para a medição do ângulo de contato normalmente é feita uma fotografia do experimento, sendo que o ângulo é medido com uso de transferidor, como no trabalho de Moncada (1995), ou ainda usando-se um goniômetro como no trabalho de Silva e colaboradores (2002).

Capítulo 3

FUNDAMENTOS: NITRETAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentados os conceitos relativos ao processamento proposto no trabalho.

3.1 – TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS DE NITRETAÇÃO

As características superficiais dos aços contribuem para as propriedades mecânicas (dureza, ductilidade, tenacidade, fluência, elasticidade), propriedades químicas (corrosão, oxidação) e tribológicas (atrito, desgaste adesivo, abrasivo e erosivo). Através de mudanças estruturais ou de composição da superfície do material, essas propriedades podem ser modificadas. Os tratamentos termoquímicos têm como finalidade o endurecimento superficial dos aços, pela modificação parcial da composição química nesta região. A modificação química do aço em tratamento e a

profundidade de penetração do elemento endurecedor irão depender da composição do aço, da natureza e do potencial do elemento endurecedor (afinidade química), do tempo e da temperatura de tratamento. Os elementos mais usados para o tratamento superficial dos aços são o carbono e/ou nitrogênio e em menor escala o boro (MALISKA, 1995).

O resultado deste tipo de tratamento é o aumento da dureza e da resistência ao desgaste superficial, mantendo o núcleo tenaz. Como consequência da formação de tensões compressivas nas camadas superficiais durante o tratamento de endurecimento superficial, tem-se também uma melhora na resistência à fadiga (MALISKA, 1995).

Os métodos de tratamento termoquímicos superficiais mais usados na indústria são a cementação, nitrocementação, carbonitretação e nitretação (MALISKA, 1995). Como neste trabalho utiliza-se a nitretação, faz-se uma apresentação das características básicas de seus processos convencionais. Em seguida descreve-se, em mais detalhes, o método escolhido para o processamento, a nitretação por plasma.

3.1.1 – Características dos Processos Convencionais de Nitretação

O tratamento de nitretação de aços consiste na introdução do elemento de liga nitrogênio na superfície do material e é efetuada na temperatura de 500 – 570 °C. O limite inferior é definido de maneira a que ocorra a dissociação da amônia. Nesta temperatura a amônia (NH₃), que é metaestável, ao entrar em contato com a superfície aquecida do aço, se dissocia liberando nitrogênio, conforme reação abaixo:



No instante da dissociação, o nitrogênio na forma atômica pode ser absorvido pelo aço. Quando a superfície atinge um determinado nível de saturação de nitrogênio, nitretos são formados pelo mecanismo de nucleação e crescimento (MALISKA, 1995).

Como resultado desta interação tem-se a formação de duas camadas. A mais externa é conhecida por camada branca ou de compostos. Logo abaixo se encontra a camada de difusão. O nome camada branca surgiu em função da coloração branca que esta camada adquire após o ataque com solução de nital (2%), normalmente utilizada na preparação metalográfica das amostras de aços. O nome camada composta é mais apropriado já que na maioria das vezes esta camada é constituída por duas fases que são

as seguintes: fase γ' (Fe_4N), e ε (Fe_{2-3}N) (SUNDARARAMAN *et al*, 1987). A camada de difusão é caracterizada pela variação de composição do elemento nitrogênio ao longo da profundidade da mesma.

Nos processos convencionais de nitretação a formação de nitretos se dá após um determinado tempo, o qual é necessário para que a concentração de nitrogênio na superfície (C_s) seja elevada. Quando a concentração alcança o valor conhecido como concentração crítica (C_{cr}), o primeiro nitreto a se formar é o nitreto γ' (Fe_4N), conforme pode ser observado no diagrama de Leher, Figura 3.1. Para que se forme o nitreto ε (Fe_{2-3}N), é necessário que se eleve o potencial de nitrogênio na mistura gasosa, ou que se aumente a temperatura de nitretação (MALISKA, 1995; LIGHTFOOT & JACK, 1973).

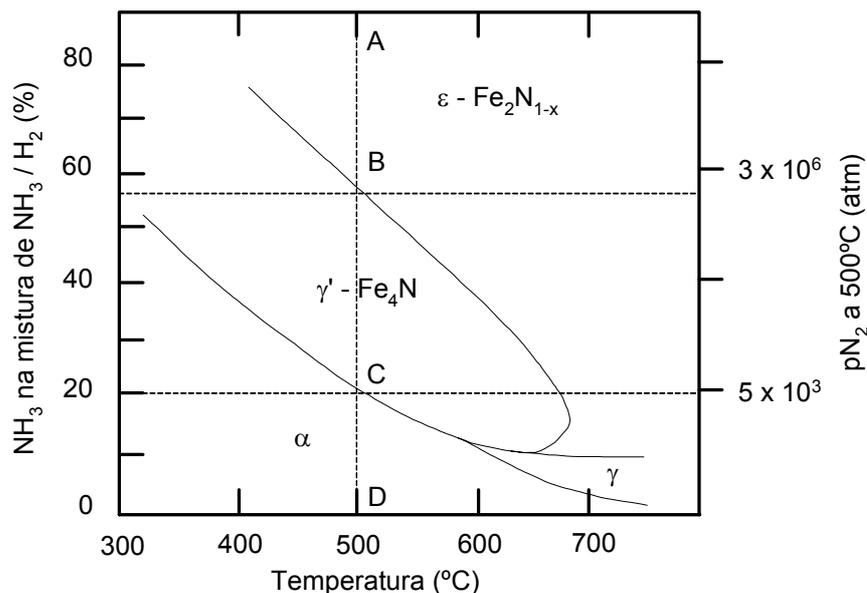


Figura 3.1: Diagrama de Leher relacionando a proporção de amônia na mistura gasosa com as fases presentes em equilíbrio na superfície do ferro (LIGHTFOOT & JACK, 1973).

O tempo necessário para que a superfície alcance a concentração crítica para a formação de nitretos (tempo de incubação), irá depender do potencial de nitrogênio na mistura gasosa, ou seja, da maior ou menor quantidade de amônia na mistura

(MALISKA, 1995; LIGHTFOOT & JACK, 1973). Quanto maior a concentração de amônia na mistura, menor será o tempo necessário para que a superfície atinja o teor de nitrogênio necessário para a precipitação dos nitretos.

O diagrama apresentado na Figura 3.1 se refere a ação da amônia no ferro puro, e a concentração do nitrogênio dissolvido em equilíbrio com uma determinada mistura gasosa é a concentração na superfície. A concentração em qualquer profundidade da amostra é função do tempo e pode ser calculada pela equação da difusão do nitrogênio no ferro (ver secção 2.5.1). Se a matriz possui elementos de liga que interagem com o nitrogênio, então a velocidade de nitretação da liga irá depender de outros fatores conforme discutido na secção 2.5.1 e ilustrado na Tabela 2.6 para a composição química.

A dureza da camada nitretada e a forma do perfil de dureza irão depender da forma de interação entre o elemento de liga presente e o nitrogênio. Elementos de liga que possuem forte afinidade pelo nitrogênio apresentam o perfil de microdureza com uma variação muito abrupta entre a região nitretada e não nitretada, conforme pode ser observado na Figura 3.2 (a). Isto ocorre porque a frente de concentração do nitrogênio não se desloca enquanto todos os elementos de liga nesta região não tiverem reagido com o mesmo. Neste caso, a difusão do nitrogênio para o interior da matriz é pequena, pois todo o nitrogênio livre rapidamente se combina com o elemento de liga, precipitando o nitreto. Quanto maior for a concentração de elementos de liga com grande afinidade pelo nitrogênio, mais descontínuo o perfil de concentração do nitrogênio na interface e mais lentamente se deslocará a frente de nitretação. Como consequência, a camada nitretada se apresentará mais endurecida e menos espessa.

Caso a afinidade seja fraca, a nucleação dos precipitados é mais difícil e não ocorrerá enquanto a região não estiver saturada de nitrogênio. Se a difusão do nitrogênio para o interior da matriz for alta, resulta numa interface difusa (Figura 3.2 (c)).

O aumento da temperatura causa um aumento da difusividade na interface, tornando a interface mais difusa, Figura 3.2 (b). Com o aumento da quantidade de amônia na mistura gasosa e o aumento na quantidade do elemento de liga, a interface se torna mais definida (LIGHTFOOT & JACK, 1973; MALISKA, 1995).

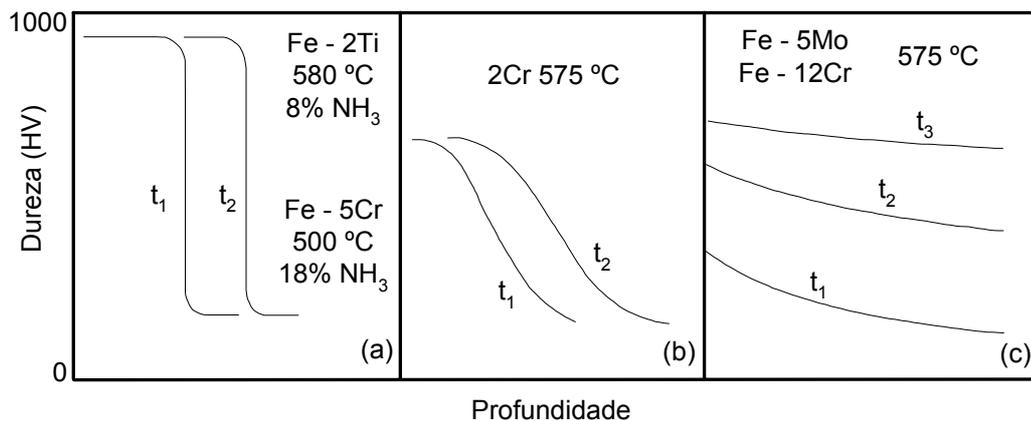


Figura 3.2: Perfil de dureza esquemático para elementos com diferentes afinidades pelo nitrogênio. (a) forte interação, (b) média interação, (c) fraca interação (LIGHTFOOT & JACK, 1973).

3.1.2 – Técnicas Convencionais de Nitretação

Dentre os processos de nitretação existentes, os mais utilizados na indústria são os processos convencionais de nitretação a gás e nitretação líquida ou banho de sal.

3.1.2.1 – Nitretação líquida

O processo de nitretação líquida utiliza como meio nitretante banho de sais fundidos, empregando temperaturas entre 500 e 570 °C. O tempo de tratamento pode variar entre 4 e 72 h, sendo o tempo médio de 24 h. Os sais utilizados geralmente são os cianetos e os carbonatos de sódio e de potássio (ALVES JR., 2001). Das técnicas convencionais, esta é a única a produzir satisfatoriamente camadas nitretadas em aços ao carbono. As camadas brancas obtidas na nitretação líquida são constituídas exclusivamente pela fase ϵ ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$) (EDENHOFER, 1974b). Trata-se de uma técnica importante, ainda que extremamente poluente (BRUNATTO, 1993).

3.1.2.2 – Nitretação gasosa

O processo de nitretação gasosa utiliza a amônia gasosa como meio nitretante, podendo a atmosfera apresentar adições de N_2 e H_2 . As temperaturas de tratamento variam entre 500 e 565 °C. O tempo de tratamento pode superar 100 h, dependendo da

técnica e do material a tratar (BRUNATTO, 1993; ALVES JR., 2001). As camadas brancas obtidas por este processo são sempre polifásicas, apresentando elevada fragilidade (EDENHOFER, 1974b).

3.2 – NITRETAÇÃO POR PLASMA

Todo gás em condições normais contém determinado número de elétrons e íons livres. Ao nível do mar a atmosfera da terra contém, em média, 1000 íons positivos e negativos por centímetro cúbico. Esta ionização ocorre devido à radiação cósmica, ultravioleta e à radioatividade (SANTOS, 2003) e corresponde a um grau de ionização³ de aproximadamente 10^{-7} , ou seja, um par elétron-ion para cada 10.000.000 espécies neutras.

Quando se aplica uma diferença de potencial entre dois eletrodos metálicos os elétrons e íons livres são acelerados e em seu movimento provocam uma série de colisões com átomos e moléculas. A partir de certo valor de tensão a energia imposta a estas partículas promove, por colisão, o arrancamento de elétrons desses átomos e moléculas. Ao atingir este nível de energia, conhecida como energia de ionização, estas colisões passam a ser mais numerosas e fortes aumentando ainda mais a quantidade de elétrons e íons livres. A este fenômeno dá-se o nome de avalanche de elétrons, que ao acontecer dá início à descarga elétrica luminescente. Em função dos valores de corrente e tensão a descarga (DC) assume diferentes regimes os quais podem ser vistos na curva característica de uma descarga luminescente (Figura 3.3).

As descargas de Townsend e corona não são de interesse para a nitretação de metais, pois as correntes são muito pequenas. A descarga luminescente normal apresenta aumento de corrente sem variação da tensão, o que impossibilita a escolha de uma condição de trabalho.

Desta forma a região luminescente anormal se apresenta como a mais indicada. Nesta região, a voltagem e a corrente aumentam simultaneamente e o cátodo (amostra) é completamente envolto pela descarga. Este fato é de extrema importância para o processo de nitretação, pois permite que se tenha uma boa uniformidade de

³ Quantidade relativa de espécies eletricamente carregadas e neutras.

camada nitretada. Entretanto, o fator mais importante que caracteriza a região de descarga como meio nitretante é a densidade de corrente. Ela deve se situar entre $0,5 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ a $3,0 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ (JONES *et al*, 1973).

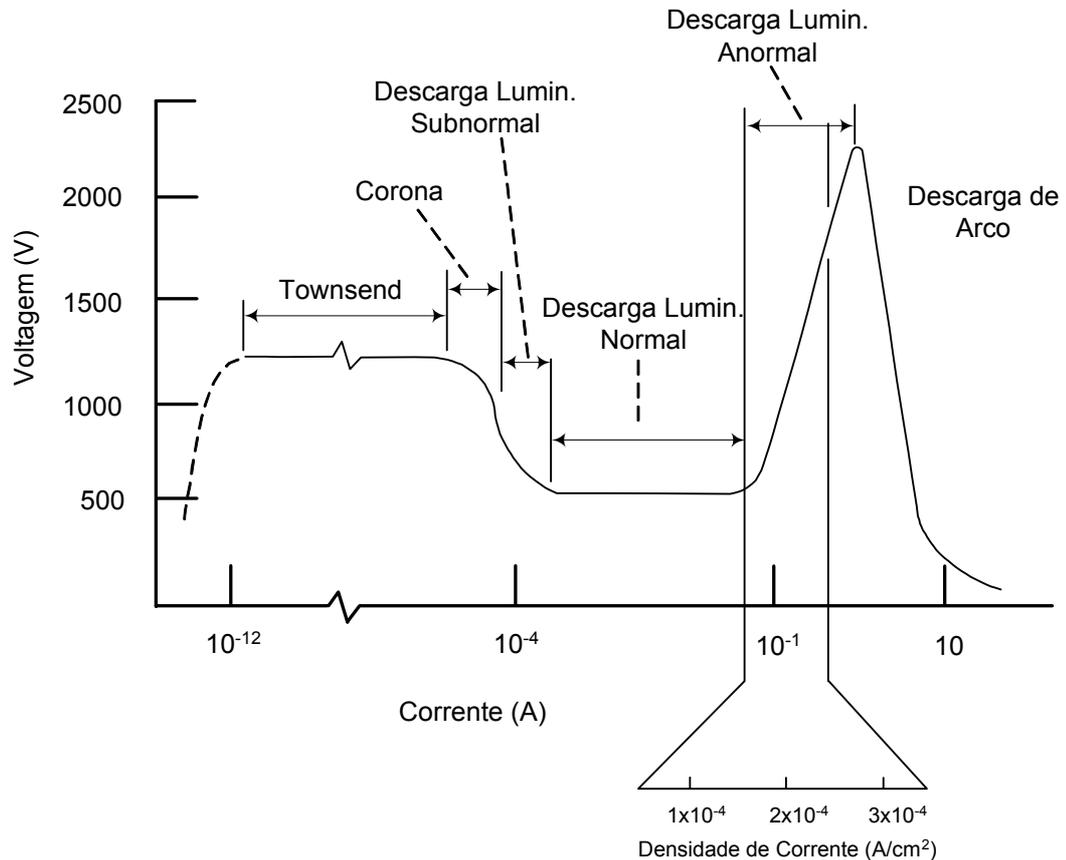


Figura 3.3: Curva característica tensão vs Corrente de uma descarga luminescente (CHAPMAN, 1980).

No regime de descarga anormal, considerando-se que a corrente elétrica é função da tensão aplicada, é possível, com o ajuste da tensão, variar a potência transferida sobre a superfície das amostras. E com isto, o aporte de energia sobre as peças a serem processadas. Assim, pode-se controlar efetivamente a temperatura durante o processamento.

Outra característica do regime anormal é a possibilidade do total envolvimento do cátodo pela bainha catódica, possibilitando um aquecimento homogêneo da amostra processada, condição essencial para se realizar tratamentos uniformes.

3.2.1 – Descarga Luminescente Anormal (DLA)

A Figura 3.4 traz uma ilustração simplificada da descarga elétrica em regime anormal.

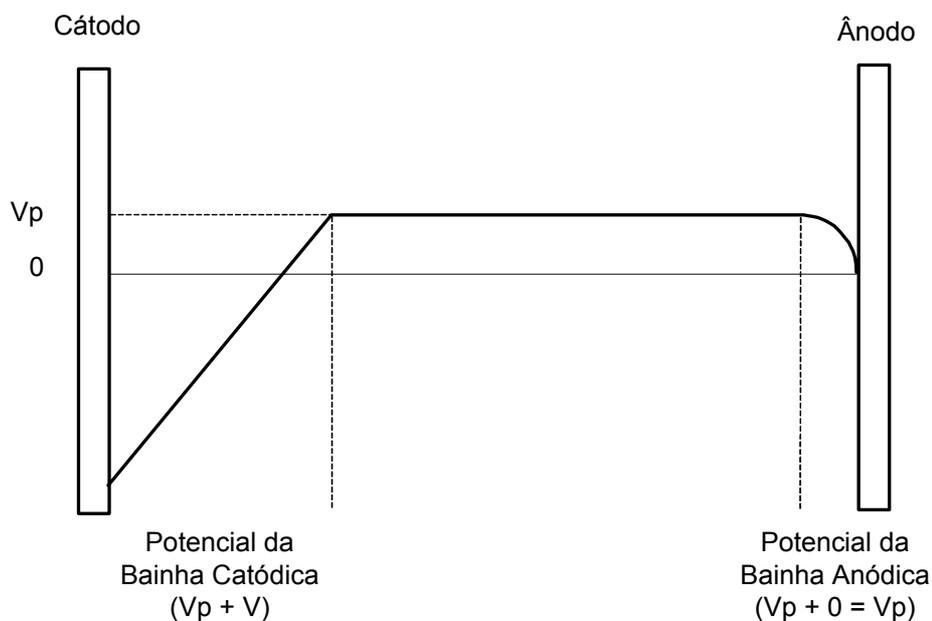


Figura 3.4: Distribuição de potencial elétrico de uma descarga de regime anormal (CHAPMAN, 1980).

O ânodo é aterrado ($V=0$) e o cátodo é conectado ao potencial negativo da fonte. Na região luminescente tem-se um potencial aproximadamente constante (V_p) que, sendo o potencial mais elevado do sistema (+), constitui uma armadilha para os elétrons (-), contribuindo para a manutenção da descarga. A seguir descrevem-se os principais fenômenos e as possíveis interações entre plasma e superfície.

3.2.2 - Principais Fenômenos em um Plasma Pouco Ionizado

Entende-se como plasma pouco ionizado, um plasma com grau de ionização de aproximadamente 10^{-5} , ou seja, um par elétron-ion para cada 100.000 espécies neutras.

Os cinco principais fenômenos que ocorrem na região luminescente são descritos a seguir.

3.2.2.1 – Ionização

As colisões do tipo elétron-átomo constituem-se no fenômeno mais importante para a manutenção da descarga. Nestas colisões, o elétron incidente remove outro elétron do átomo, resultando em um íon e um par de elétrons, conforme representado na expressão (3.2).



onde:

- A é um átomo qualquer.

Quando a descarga é gerada com gases moleculares ocorre um mecanismo semelhante:



onde:

- M_2 é uma molécula diatômica qualquer.

Os dois elétrons gerados nesta colisão podem ser acelerados por um campo elétrico e em seu movimento colidirem novamente com outros átomos formando novos íons e elétrons. Este processo é denominado Ionização por impacto eletrônico.

O mínimo valor de energia necessário para que o processo de ionização ocorra, que é igual ao valor de energia para remoção de um elétron da camada mais externa do átomo, é denominado Potencial de Ionização. A Tabela 3.1 apresenta os potenciais de ionização (I) para diferentes átomos e moléculas.

3.2.2.2 - Dissociação

Este fenômeno pode ser entendido como sendo a quebra de uma molécula. Uma molécula de Hidrogênio (H_2), por exemplo, pode ser dissociada em dois átomos de Hidrogênio (H), segundo a expressão (3.4):



O impacto eletrônico pode elevar a atividade química do sistema, pois, em geral, os átomos gerados neste processo são mais reativos que as moléculas originais (CHAPMAN, 1980).

Tabela 3.1: Energia de ionização para diferentes átomos e moléculas
(FRIDMAN & KENEDDY, 2004)

Átomo / Molécula	I (eV)
$e + N_2 = N_2^+ + e + e$	I = 15,6
$e + H_2 = H_2^+ + e + e$	I = 15,4
$e + O_2 = O_2^+ + e + e$	I = 12,2
$e + H = H^+ + e + e$	I = 13,6
$e + Ar = Ar^+ + e + e$	I = 15,8
$e + O = O^+ + e + e$	I = 13,6
$e + N = N^+ + e + e$	I = 14,5

3.2.2.3 - Excitação

Quando o impacto entre um elétron e um átomo ou molécula causa transferência de energia menor do que o potencial de ionização, tem-se um aumento do nível de energia deste átomo ou molécula. Isto é chamado de excitação.

Existe um valor mínimo de energia para excitação, que é denominado Potencial de Excitação.

3.2.2.4 - Relaxação

É o inverso da excitação. Os estados excitados são, em geral, instáveis, então a configuração eletrônica logo volta ao estado eletrônico de menor energia em uma ou mais transições. Cada transição é acompanhada pela emissão de um fóton com energia bastante específica, igual à diferença de energia entre os níveis quântico inicial e final.

3.2.2.5 - Recombinação

Assim como o inverso da excitação é a relaxação, o inverso da ionização é a recombinação. Um elétron se une a um íon positivo resultando em um átomo neutro. A probabilidade de um elétron colidir diretamente com um íon em um plasma pouco ionizado promovendo sua recombinação é bastante pequena. Deste modo as reações de recombinação ocorrem principalmente na parede do reator, a qual é devidamente aterrada.

3.2.3 - A região Catódica

Na configuração catódica a peça a ser processada é polarizada como cátodo, ou seja, negativamente. Esta foi a configuração escolhida neste trabalho. Logo cabe um estudo mais aprofundado dos fenômenos associados a esta região.

Os fenômenos anteriormente citados, relativos à região luminescente, promovem a geração de espécies ativas (átomos, íons e átomos ou moléculas excitados) que podem reagir com o cátodo. Os íons, ao alcançarem a região de interface região luminescente / região catódica (ver Fig. 3.4) e devido ao campo elétrico da bainha catódica, são acelerados por este campo na direção do cátodo, com o qual colidem. No percurso um íon poderá colidir sucessivamente com diversas partículas neutras. Pela transferência de energia, estas partículas tornam-se rápidas e também podem colidir com o cátodo.

Nas colisões entre íons e partículas rápidas com o cátodo pode ocorrer uma série de eventos. A Figura 3.5 ilustra os principais deles. Com relação ao volume gasoso, a primeira possibilidade da interação plasma – superfície é a ejeção dos íons e átomos da rede cristalina do cátodo, resultando em um fenômeno denominado *sputtering*. Outro processo que ocorre em função dos impactos é a emissão de elétrons do cátodo, por isto chamados de elétrons secundários. Na superfície do cátodo observa-se a possibilidade de implantação de átomos oriundos do volume gasoso em seu reticulado cristalino, porém, para a nitretação iônica, este processo é pouco relevante devido à baixa energia dos íons. Dentre esses eventos, deve ser ressaltada a geração de calor devido ao bombardeamento de íons e neutros rápidos, possibilitando reações químicas, mudanças estruturais e aquecimento.

Os elétrons secundários gerados a partir da colisão de íons com o cátodo são acelerados no campo elétrico da bainha catódica na direção da região luminescente. Estes elétrons podem colidir já na bainha catódica, na região luminescente, ou ainda, perderem-se no ânodo sem colisões. Na bainha catódica, em razão do forte campo elétrico, os elétrons secundários adquirem uma grande energia cinética e, devido a este fato, a seção de choque elétron-molécula é pequena e ocorrem poucas colisões de ionização e excitação. Por este motivo a bainha catódica é escura quando comparada com a região luminescente. Já ao cruzarem a região luminescente os elétrons secundários podem interagir com algumas das partículas presentes nesta região. Estas interações, através de colisões elásticas, transferem energia às partículas da região luminescente, tornando-as suficientemente energéticas para produzir a ionização necessária à manutenção da descarga (CHAPMAN, 1980). Conforme já comentado, a região luminescente possui potencial positivo, o que minimiza a perda dos elétrons para a região do ânodo.

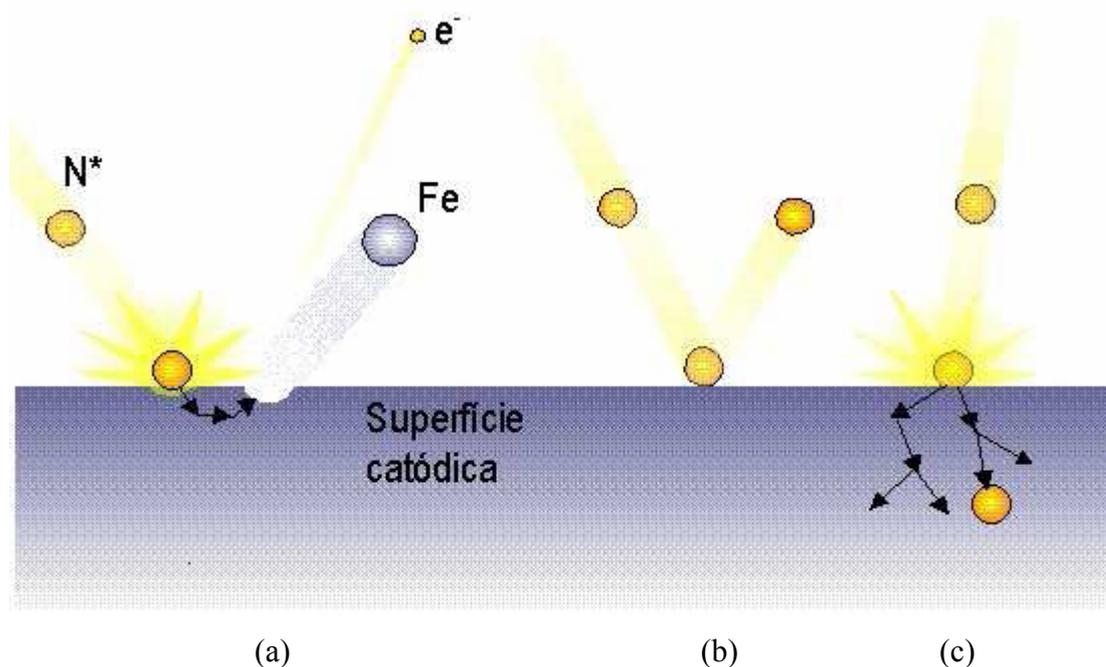


Figura 3.5: Representação esquemática das principais interações plasma / superfície do cátodo: (a) Íons ou elétrons do cátodo podem ser ejetados; (b) os íons incidentes podem ser refletidos ou (c) implantados no cátodo.

3.2.4 – Mecanismos de Formação da Camada Nitretada

Os processos elementares da interação entre as espécies ativas do plasma de nitrogênio e a superfície da liga ainda não foram completamente elucidados (SANTOS, 2003). O mecanismo da absorção gasosa, seguida da difusão intersticial, que explica o mecanismo da nitretação gasosa, não é suficiente para explicar a formação e a cinética de crescimento da camada nitretada no tratamento por plasma. Devido à complexidade das espécies presentes no plasma nitretante, da interação entre estas espécies e também destas com a superfície a ser nitretada, foi impossível, até o presente, um modelo único de transferência de massa dos elementos intersticiais para a peça. Por isso vários modelos para descrever o mecanismo da nitretação já foram propostos até o momento. Um dos primeiros modelos foi proposto por Kölbel (1965) (EDENHOFER, 1974a).

Em seu modelo Kölbel não considerou o tipo de espécie que interage com a superfície da amostra, ao contrário da maioria dos modelos, onde o tipo das espécies presentes é fundamental. Kölbel propôs um mecanismo mais genérico tanto do ponto de vista da interação física, como da interação química do plasma com a superfície. Este modelo é aceito pela maioria dos pesquisadores da área e apresenta todas as possibilidades de ocorrência de efeitos sem, entretanto apontar que efeito é dominante (ALVES JR, 2001).

O modelo de Kölbel, Figura 3.6, se propõe a explicar a formação dos nitretos através de processos onde os átomos de Fe pulverizados da superfície do cátodo se combinariam com o nitrogênio ativo do plasma (N , N_2^* , N_2^+), formando FeN no espaço catódico. Os nitretos formados são retro-espalhados, devido a colisões do material pulverizado com partículas do gás, e se condensam na superfície do cátodo. Esses nitretos são instáveis na temperatura em que se encontra o cátodo e se decompõe em nitretos com menor teor de nitrogênio (Fe_2N , Fe_3N e Fe_4N). Parte do nitrogênio que é liberado neste processo se difunde na estrutura do material, e parte retorna ao plasma.

Analisando-se a hipótese proposta por Kölbel é possível determinar que as características finais da camada nitretada estão relacionadas à taxa de pulverização da superfície. Todavia a taxa de pulverização depende dos parâmetros de processo, como composição da mistura gasosa, do potencial de plasma e da temperatura. Modificando-se alguma destas variáveis, é possível obter diferentes estruturas de camadas nitretadas,

tanto em relação às espessuras das camadas de compostos e difusão, quanto em relação às fases presentes na camada de compostos. Aumentando-se a taxa de pulverização, haverá um maior número de dissociações e de defeitos na rede contribuindo para a difusão do nitrogênio. Com isto espera-se que a profundidade da zona de difusão aumente. Por outro lado, nesta condição, a camada de compostos tende a diminuir e/ou tornar-se mais pobre para suprir de nitrogênio a zona de difusão.

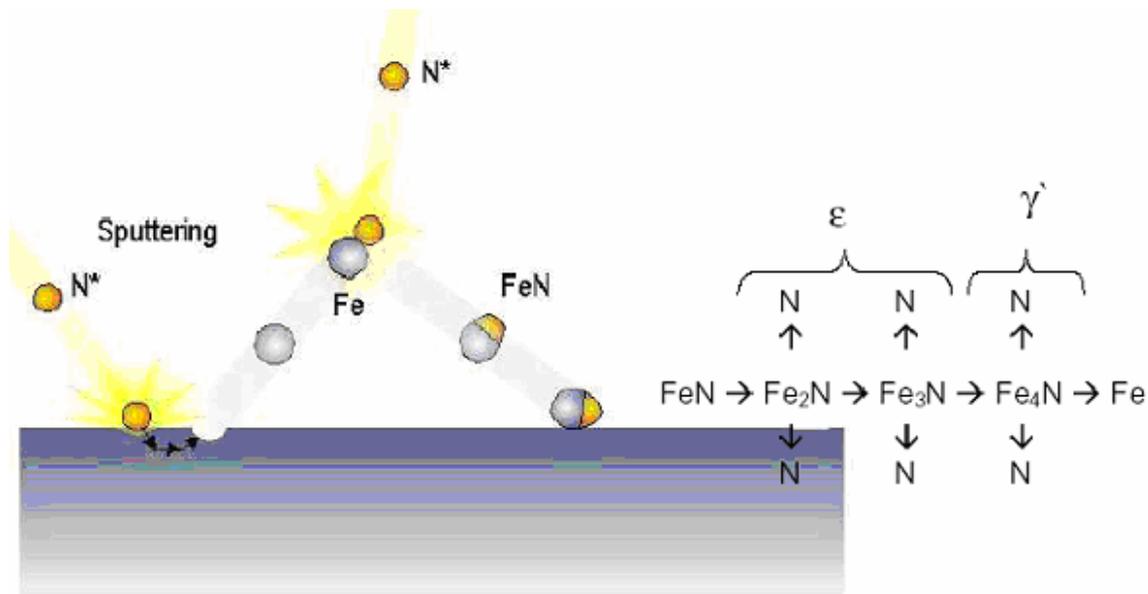


Figura 3.6: Mecanismo de formação de nitretos segundo o modelo de Kölbel (EDENHOFER, 1974a).

3.2.5 – Crescimento da Camada Nitretada

A camada nitretada é formada pela camada composta (camada branca) e a de difusão, e o seu crescimento é diretamente proporcional ao aumento da temperatura e do tempo de nitretação. Porém, as duas porções da camada apresentam comportamento diferente. No início do processo o crescimento da camada composta é muito rápido, não sendo parabólico com o tempo, evidenciando um processo não difusivo (STRYDOM *et al*, 1988). De acordo com Metin & Inal (1987), este crescimento acelerado ocorre, pois no início do processo a quantidade de átomos de ferro pulverizados da superfície é muito grande e o nitrogênio facilmente se combina com o

ferro, formando os nitretos de ferro no espaço catódico, e se condensando no cátodo (modelo de Kölbel). Com o decorrer do processo a concentração de ferro na superfície diminui, pois esta fica recoberta por nitretos. Como consequência tem-se uma diminuição da quantidade de átomos de ferro arrancados da superfície e, portanto, menor quantidade de átomos de ferro disponível no espaço catódico. Isto leva a uma desaceleração na formação de nitretos na superfície. A partir deste estágio o crescimento da camada composta se torna um processo predominantemente térmico. Na nitretação gasosa o crescimento da camada branca é lento, mas contínuo. Portanto, a camada branca formada na nitretação gasosa é mais espessa que na nitretação por plasma.

Como esperado o crescimento da camada de difusão é parabólico com o tempo, evidenciando um processo difusivo. Porém, a cinética de crescimento da camada na nitretação por plasma é muito mais acelerada que na nitretação convencional. A nitretação gasosa é um processo desde o início puramente térmico, sendo que os nitretos são formados por nucleação e crescimento, quando atingido certo nível de saturação de nitrogênio sobre a superfície do material tratado. Na nitretação por plasma a formação de nitretos na superfície é quase que instantânea, e a subsequente transformação em nitretos mais estáveis e mais pobres em nitrogênio promove a formação de um elevado gradiente de concentração de nitrogênio. Portanto, a quantidade de nitrogênio disponível na nitretação gasosa é muito menor do que na nitretação por plasma. Além disso, na nitretação por plasma a difusão do nitrogênio na camada composta é aumentada, pois o bombardeamento iônico da superfície aumenta a densidade de defeitos nesta região (METIN & INAL, 1987).

3.2.6 – Características da Camada Nitretada

A variação dos parâmetros do processamento por plasma como voltagem, corrente, pressão do gás, composição da mistura, temperatura, influencia diretamente nas características da camada nitretada. Segundo Edenhofer (1976), em atmosferas com menos de 5% de N_2 , forma-se uma leve ou nenhuma camada branca. Com o aumento do teor de nitrogênio na mistura (15-30%), a camada composta se torna mais espessa com a predominância da fase γ' . Aumentando-se mais ainda o teor de nitrogênio da mistura (60-70%), e com a adição de gás carbônico, a camada composta apresenta-se constituída

principalmente por nitretos ϵ . A fase γ' também é predominante quando o teor de nitrogênio é alto e com traços de carbono.

Se aceito o modelo de Kölbel, pode-se imaginar uma série de relações de espessuras entre a camada de compostos e a de difusão. Por exemplo, se a taxa de *sputtering* for aumentada, haverá um maior número de dissociações e de defeitos na rede. Com isto espera-se que a camada de difusão aumente enquanto a de compostos diminui e/ou torna-se mais pobre para suprir de nitrogênio a camada de difusão. Por outro lado, a taxa de *sputtering* depende da pressão do gás, da mistura, da voltagem e da temperatura. Assim, tanto a relação entre as espessuras da camada de compostos com a de difusão como a relação de fases presentes na camada de compostos pode ser largamente modificada para melhorar as propriedades metalúrgicas das camadas (ALVES JR, 2001).

Existe controvérsia sobre quais fases apresentam melhores propriedades mecânicas. De acordo com Edenhofer (1974b), Thelning (1984) e Spalvins (1983), as propriedades das fases γ' (Fe₄N), e ϵ (Fe₂₋₃N) são distintas em relação à ductilidade, resistência ao desgaste e à fadiga. Um estudo dos artigos de Cocke *et al* (1989) e Chyou & Shih (1991) indica que o aumento do teor de nitrogênio na superfície das amostras aumenta a resistência à corrosão. Em resumo, pode-se dizer que o tipo de fase (fase γ' -Fe₄N, e ϵ -Fe₂₋₃N) presente na superfície da camada influencia de forma significativa as propriedades do material.

Os elementos de liga presentes na amostra influenciam fortemente nas características da camada nitretada. A presença do carbono nos aços aumenta a espessura da camada de compostos pela formação da fase ϵ que possui uma maior faixa de solubilidade que a fase γ' , tornando-se um carbonitreto de ferro e diminui a de difusão. Assim como o carbono, a presença de elementos de liga formadores de nitretos influem no sentido de diminuir a espessura da camada nitretada. Enquanto no carbono a diminuição da camada se deve a menor difusão do nitrogênio devido à dissolução anterior dos carbonetos, no caso dos elementos formadores de nitretos, a diminuição da espessura se dá devido ao aprisionamento do nitrogênio por estes elementos (ALVES JR, 2001; MALISKA, 1995).

3.2.7 - Parâmetros do Processamento a Plasma e seu Efeito Sobre a Camada Nitretada

A nitretação é um processo de introdução do elemento nitrogênio na superfície dos metais. Normalmente a nitretação é efetuada com o objetivo de alterar as propriedades superficiais dos aços. Estas propriedades são determinantes para a sua aplicação. As características superficiais estão diretamente relacionadas com a resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão (MENTHE *et al*, 2000; LIANG, 2003; BORGIOLI *et al*, 2005).

Na nitretação a composição química, a estrutura e a espessura da camada dependem de uma série de parâmetros (MALISKA, 1995; MENTHE & RIE, 1999; ATAÍDE *et al*, 2003; FOSSATI *et al*, 2006; BORGIOLI *et al*, 2005); incluindo:

- Tempo de tratamento;
- Temperatura de tratamento;
- Atmosfera;
- Geometria da amostra;
- Pressão;
- Vazão;
- Parâmetros do plasma: tensão, densidade de corrente e potência;
- Pré-tratamentos como: usinagem, limpeza;
- Taxa de resfriamento;
- Composição inicial da amostra.

A influência de alguns destes parâmetros já foi discutida anteriormente. A seguir faz-se uma explanação baseada em resultados experimentais de diversos autores. Para os demais é apresentada sua influencia de modo a contribuir na justificativa da definição dos parâmetros utilizados na presente pesquisa.

3.2.7.1 - Tempo de tratamento

Conforme já discutido, de forma geral, pode-se dizer que a espessura da camada de compostos do aço cresce com o tempo de tratamento até certo ponto, onde a espessura estabiliza. Menthe e colaboradores (2000) realizaram um trabalho visando verificar a melhoria de propriedades mecânicas de um aço inoxidável do tipo AISI 304L

pelo tratamento de plasma. Neste trabalho o tempo de processamento foi de 10 h. Após este período, a espessura da camada de compostos foi de 10 μm . Os autores relatam que com 5 h de processamento tal espessura já havia sido alcançada.

No trabalho de Fossati e colaboradores (2006) os autores desenvolveram uma pesquisa objetivando verificar a influência do tempo no processamento a plasma de um aço inoxidável do tipo AISI 316L. O resultado mostrou que ocorre um aumento na espessura da camada de compostos com o aumento do tempo. O tempo máximo de processamento avaliado foi de 5 h.

Na pesquisa de Menthe & Rie (1999), realizada em um aço AISI 304L, ficou evidenciado que o teor de nitrogênio superficial da amostra nitretada não se altera significativamente para tempos além de 5 h de processamento (Figura 3.7).

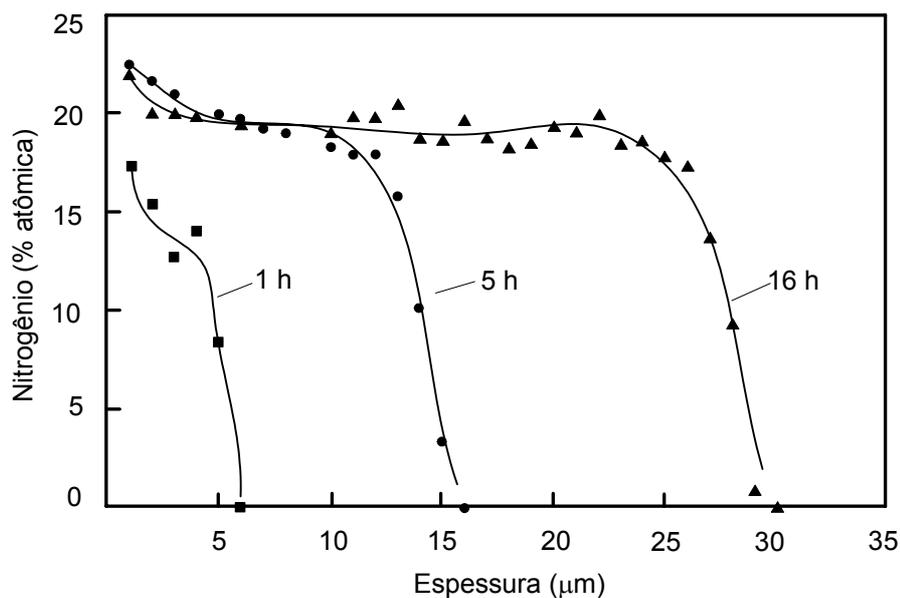


Figura 3.7: Perfil de nitrogênio de um aço AISI 304L nitretado por diferentes tempos a 450 °C (MENTHE & RIE, 1999).

3.2.7.2 - Temperatura de tratamento

A temperatura tem efeito decisivo na morfologia e estrutura das camadas de nitretação. Os fatores mais importantes são:

1. estabilidade química, intrínseca de cada fase de nitreto (γ' - Fe_4N e ϵ - Fe_{2-3}N),
A estabilidade das fases ocorrem em determinadas faixas de temperatura; e
2. coeficiente de difusão do nitrogênio no substrato e/ou na camada de compostos formada. O coeficiente de difusão aumenta com a temperatura conforme a lei de Fick (ver secção 2.5.1), propiciando a formação de camadas mais espessas com uma conseqüente redução de concentração de nitrogênio na superfície.

A Figura 3.8 mostra a energia de formação dos nitretos para metais puros e compostos metálicos. Quanto mais negativo o valor de ΔG° , maior será a estabilidade do composto.

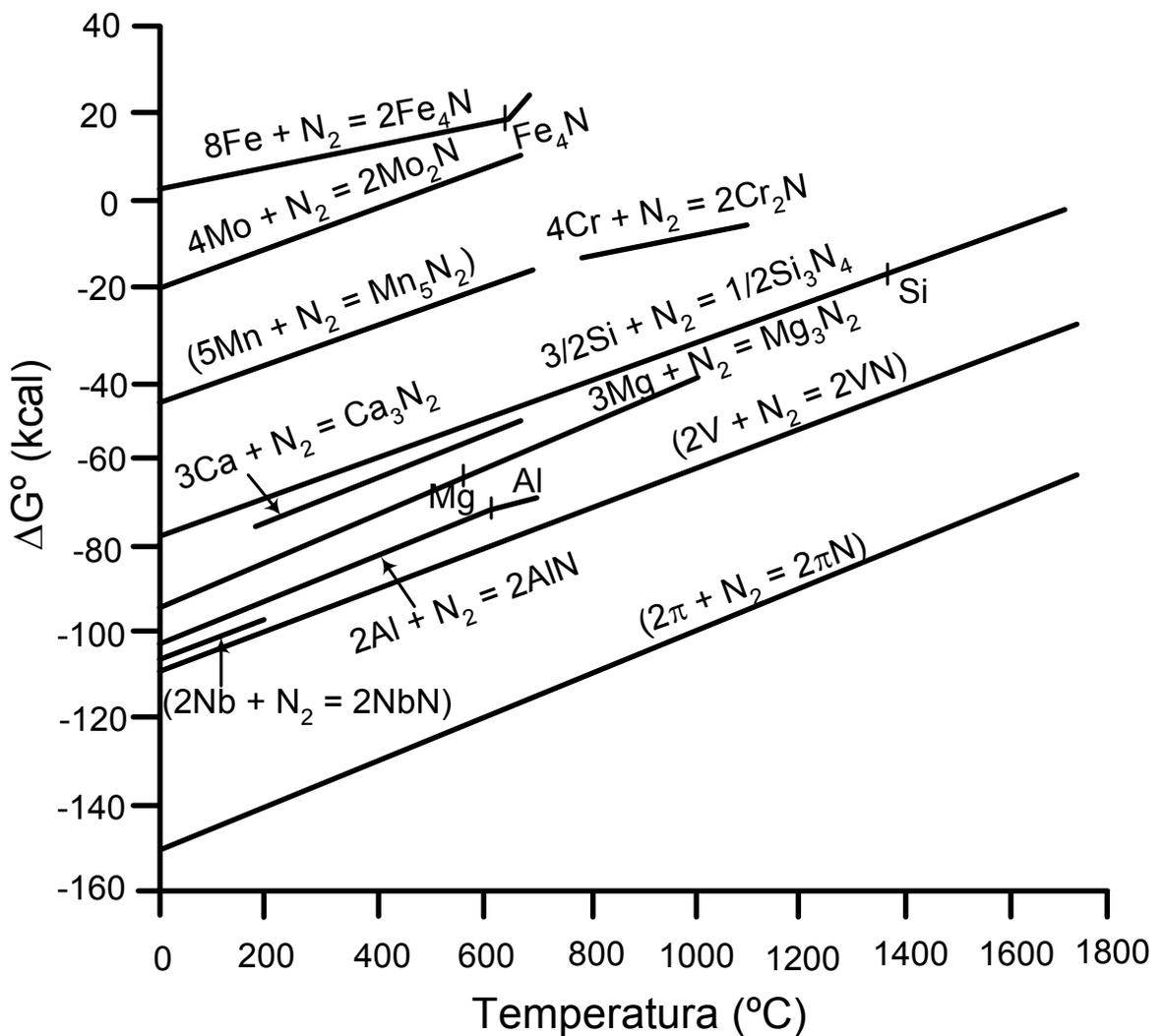


Figura 3.8: Energia livre de formação dos nitretos (SWALIN, 1962).

As temperaturas de nitretação utilizadas encontradas nos trabalhos publicados variam de 375 °C até temperaturas da ordem de 570 °C (MENTHE & RIE, 1999; MENTHE *et al*, 2000; KARAKAN *et al*, 2003; ATAÍDE *et al*, 2003; USTA *et al*, 2004; SOUZA *et al*, 2004; FOSSATI *et al*, 2006; BORGIOLO *et al*, 2005), portanto, abaixo da temperatura do eutetóide do diagrama Fe-N (590 °C).

Trabalhos como os de Souza e colaboradores (2004) e Borgioli e colaboradores (2005) mostram que a temperatura de processamento tem influência não somente na profundidade de camada, bem como no tipo e concentração de compostos formados. A Figura 3.9 mostra as proporções das fases encontradas na camada nitretada, em função da temperatura, para um processamento realizado por 4 horas, em um aço inoxidável do tipo AISI 316L sinterizado. As fases a base de ferro foram separadas das de cromo na Figura 3.9(a) e 3.9(b), respectivamente. Nota-se que, predominantemente, tem-se a fase γ' (Fe_4N) acompanhada de pequenas quantidades de ε (Fe_2N), γ_{N} , CrN e Cr_2O_3 . Os resultados indicaram ainda que, aparentemente, ocorre um decréscimo da fase CrN e um aumento da fase γ' (Fe_4N) com a elevação da temperatura.

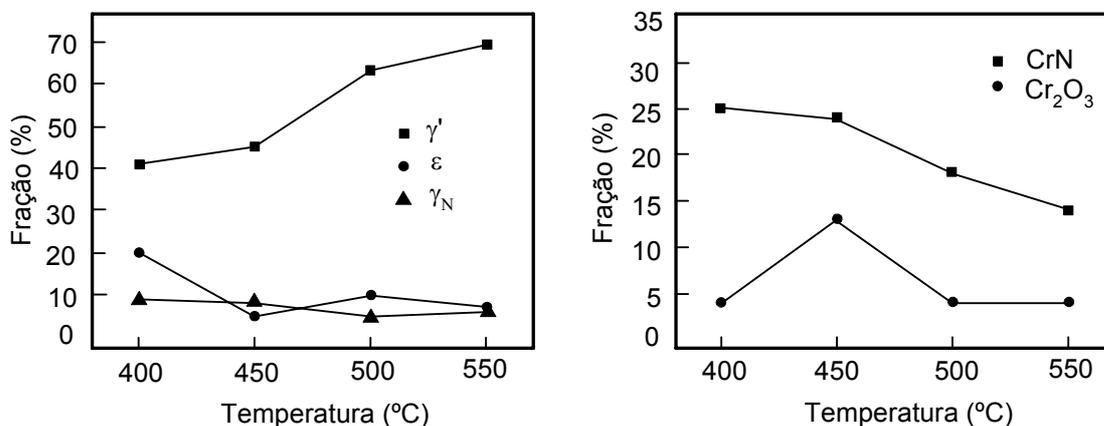


Figura 3.9: Proporção de fases em função da temperatura de nitretação. (a) Fases a base de ferro; (b) Fases a base de cromo (SOUZA *et al*, 2004).

Na Figura 3.10 é visualizada a influência da temperatura no perfil de dureza e conseqüentemente na profundidade de camada obtida na nitretação. Para a temperatura

de 400 °C observa-se um valor de dureza baixo e uma pequena espessura de camada, quando comparado às demais condições avaliadas. Para as temperaturas intermediárias, o valor de dureza, em torno de 1450 HK_{0,01}, é aproximadamente constante. Para a temperatura de 500 °C atinge-se o máximo valor de dureza, em torno de 1550 HK_{0,01}, e a máxima profundidade de camada.

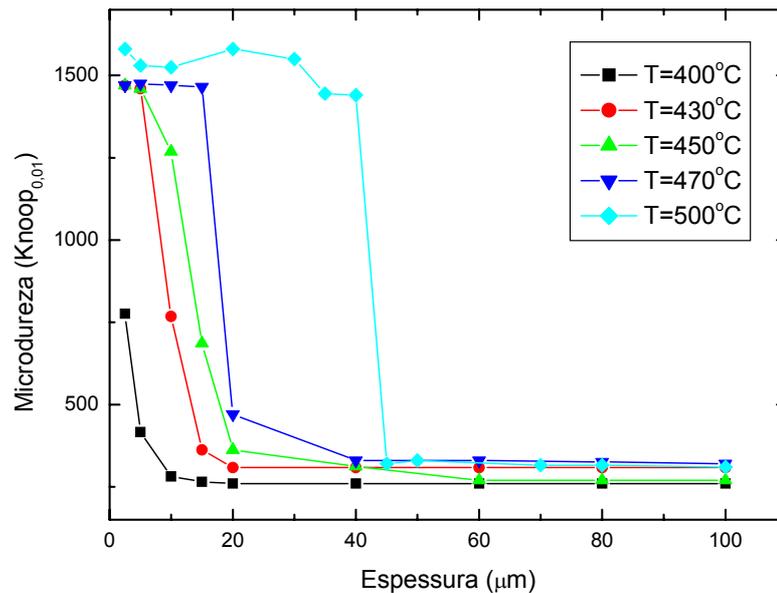


Figura 3.10: Perfil de microdureza de um aço AISI 316L nitretado em diferentes temperaturas por 5 horas (BORGIOLOI *et al.*, 2005).

Trabalhos realizados em temperaturas acima de 590 °C, utilizando ferro comercialmente puro, revelam o aparecimento de uma camada intermediária entre as camadas de composto e de difusão, com estrutura bastante dura denominada *braunite*. Tal estrutura é resultante da decomposição eutetóide da austenita nas fases Fe - α (ferrita) e Fe₄N - γ' (METIN & INAL, 1987; ROBINO & INAL, 1983).

3.2.7.3 - Atmosfera

A escolha dos gases, bem como as proporções relativas entre eles, tem grande influência nos resultados obtidos no processamento por plasma, tanto no tocante às propriedades da camada obtida, bem como nos compostos formados na mesma. De

modo geral a mistura gasosa usada na nitretação a plasma é constituída de N_2 e H_2 em diferentes concentrações. A presença de H_2 , além de atuar na redução de impurezas na superfície da superfície da amostra, influencia na formação da camada nitretada. Grandes concentrações de H_2 na atmosfera nitretante produzem camadas de difusão com espessuras superiores às camadas produzidas apenas com N_2 puro. Por outro lado, o uso de teores elevado de N_2 , produzirá uma camada de compostos mais espessa por causa da maior pressão parcial de nitrogênio presente.

O efeito das concentrações relativas de H_2 e N_2 na mistura gasosa pode ser verificado em trabalhos como os de Menthe & Rie (1999), Menthe e colaboradores (2000) e Souza e colaboradores (2004).

Menthe & Rie (1999) mostraram que o teor de nitrogênio superficial aumenta com o enriquecimento da atmosfera em N_2 , tal fato pode ser visualizado na Figura 3.11.

Menthe e colaboradores (2000) avaliaram ainda, algumas propriedades mecânicas de materiais processados por plasma em diferentes temperaturas, tempos e atmosferas. Com relação à camada obtida, a variável de controle foi a dureza. Em seus resultados fica clara a influência da atmosfera empregada. Tal fato é ilustrado na Tabela 3.2.

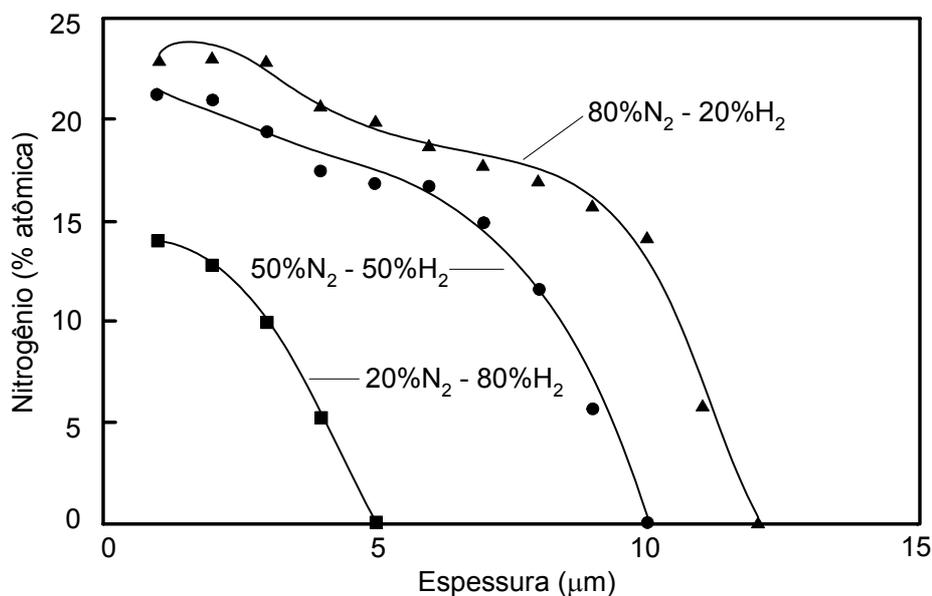


Figura 3.11: Perfil de nitrogênio de um aço AISI 304L nitretado com diferentes atmosferas por 3 horas a 450 °C (MENTHE & RIE, 1999).

A variação da microdureza parece estar relacionada aos compostos formados na camada nitretada. A proposta é condizente com a apresentada por Souza e colaboradores (2004). Nesta pesquisa a atmosfera utilizada foi 20% N₂ / 80% H₂, e os resultados mostraram a presença de uma fase supersaturada com estrutura CFC chamada γ_N . Este resultado é comparado com a pesquisa de Bacci e colaboradores (2001) onde foi observada a presença de uma grande proporção de uma fase chamada S. Esta diferença é justificada pela diferença de atmosfera empregada. Bacci e colaboradores (2001) utilizaram uma atmosfera de 80% N₂ / 20% H₂.

Tabela 3.2: Resultados de microdureza para diferentes condições de nitretação (MENTHE *et al*, 2000).

Tempo de Nitretação [min]	Microdureza [GPa]		
	Relação Nitrogênio / Hidrogênio		
	80/20	50/50	20/80
30	17,9	N/A	N/A
60	16,1	6,7	N/A
120	18,1	16,6	N/A
180	19,6	17,4	10,9
240	19,1	18,9	8,2
300	19,7	19,6	18,5
540	18,4	18,8	19,0
960	19,3	19,0	19,9

N/A – Não avaliado.

3.2.7.4 - Geometria da amostra

A geometria da amostra pode provocar alterações de temperatura, sendo que regiões de furo ou cantos apresentam um aquecimento superior às outras regiões. Isto é facilmente entendido ao se visualizar que em cantos vivos a relação área superficial por volume é maior (ver Figura 3.12). Como o aquecimento ocorre por bombardeamento iônico nestas regiões, o aporte térmico, bem como a ionização e a chegada de espécies ativas será maior. A diferença de temperatura será tanto maior quanto mais longe o ciclo estiver do regime permanente (ATAÍDE *et al*, 2003).

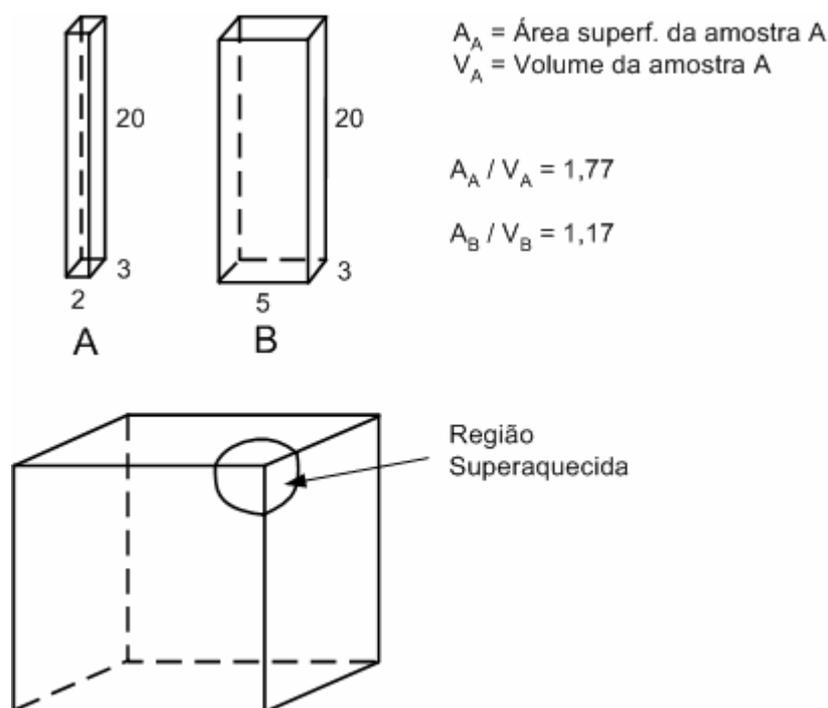


Figura 3.12: Efeito da Geometria no aquecimento da amostra. (A) amostra com relação A/V grande (aquecimento rápido), (B) amostra com relação A/V pequena (aquecimento lento) (BORGES, 1998).

3.2.8 – Vantagens do Processo de Nitretação por Plasma

No processo de nitretação por plasma, quando comparado aos processos convencionais de nitretação, tem-se uma maior taxa de crescimento de camadas. Este fato possibilita a redução das temperaturas e tempos de tratamento, implicando em redução de custos no processamento (ROBINO & INAL, 1983).

A nitretação por plasma ainda conta com as seguintes vantagens (BRUNATTO, 1993):

- A possibilidade de endurecimento somente nas áreas desejadas;
- A obtenção de superfícies sem a necessidade de acabamentos posteriores;
- A possibilidade de se escolher o tipo de camada branca, pela grande facilidade de se controlar os parâmetros do processo;
- Processo de repetibilidade garantida;
- Ausência de problemas ambientais pela não existência de resíduos poluentes ou tóxicos.

As características apresentadas fazem do processo de nitretação por plasma uma poderosa técnica de tratamento superficial. Para o caso específico de biomateriais aplicados a implantes soma-se, ainda, a possibilidade da alteração da rugosidade superficial o que pode vir a contribuir na característica de osseointegração, conforme discutido na secção 2.7.

As características da superfície de um material processado por plasma são altamente dependentes dos parâmetros de nitretação. A interação plasma-superfície do componente envolve, simultaneamente, o bombardeamento por espécies do plasma e o aquecimento. Além do aquecimento o plasma produz também outros efeitos, como *Sputtering* dos átomos superficiais, dissipação de calor por bombardeamento de partículas, geração de defeitos no reticulado cristalino do cátodo (implante), deposição de óxidos, adsorção e difusão, são alguns dos eventos que podem ocorrer (CHAPMAN, 1980; EDENHOFER, 1974a). O *sputtering* não ocorre uniformemente ao longo de toda a superfície bombardeada. Para superfícies de materiais policristalinos, as diferentes orientações cristalográficas dos grãos, ocasionam a geração de diferentes taxas de *sputtering*, tendo como resultado a produção de uma topografia superficial bastante afetada (BEHRISCH, 1983).

3.3 – SOLUBILIZAÇÃO

3.3.1 - Solubilidade de Nitrogênio em Aços

O limite de solubilidade do nitrogênio em uma liga (linha *solvus*) é função direta da composição da liga; da temperatura e pressão parcial de nitrogênio. Este limite de solubilidade e variáveis de processo como taxa de resfriamento, transformações de fases são limitantes da concentração admissível em solução sólida.

A baixa solubilidade do nitrogênio no ferro líquido, 0,045% em peso a 1600 °C na pressão atmosférica é o maior obstáculo para a produção de aços de alto nitrogênio. Entretanto, a solubilidade do nitrogênio em uma liga a base de ferro, geralmente segue a lei de Sievert. A lei de Sievert (SIEVERTS, 1931) (Eq. 3.5) foi determinada para 1 atm, mas segundo vários autores, ela também é válida para pressões de até 10 atm (PANT *et al*, 1987).

$$\%N = K\sqrt{P_{N_2}} \quad (3.5)$$

onde:

- $\%N$ é a porcentagem de nitrogênio em peso;
- K é um coeficiente de interação;
- P_{N_2} é a pressão parcial de nitrogênio.

A lei de Sievert relaciona a concentração de nitrogênio em equilíbrio no aço (austenita, ferrita ou líquido) com a pressão parcial de nitrogênio na atmosfera a uma dada temperatura. Um aumento da pressão parcial leva a um aumento do teor de nitrogênio em solução no aço. O aumento do teor de nitrogênio em solução decorrente do aumento de pressão não é, entretanto, ilimitado. A entrada de nitrogênio na fase sólida pode ocorrer até que seja atingido o limite de solubilidade do nitrogênio em relação à matriz, momento em que ocorrerá a precipitação.

Os elementos de liga são adicionados aos aços de alto teor de nitrogênio pela simples razão de que aumentam a solubilidade do nitrogênio no reticulado cristalino do ferro, o que torna possível a obtenção desses aços em condições normais de processamento. O forte efeito de alguns elementos substitucionais sobre a solubilidade do nitrogênio pode, também, ser entendida analisando-se a configuração da solução sólida, a distribuição dos átomos no reticulado cristalino e a distribuição dos elétrons nesse reticulado.

Os elementos de liga influenciam na atividade do elemento base, que no caso dos aços inoxidáveis é o ferro. Na Figura 3.13 pode-se verificar a influência de elementos de liga na solubilidade do N em um aço inoxidável austenítico.

Conforme se observa na Figura 3.13, o cromo e o manganês são elementos que aumentam a solubilidade do nitrogênio no ferro. Assim um aço inoxidável austenítico pode admitir um percentual de nitrogênio acima de 0,4% em solução à pressão atmosférica sem requerer técnicas especiais de fabricação. Vanádio e nióbio também aumentam a solubilidade do nitrogênio no ferro, embora sejam fortes formadores de nitretos e os efeitos benéficos do nitrogênio nos aços inoxidáveis ocorram quando estes elementos se encontram em solução sólida (AIDAR *et al*, 1996).

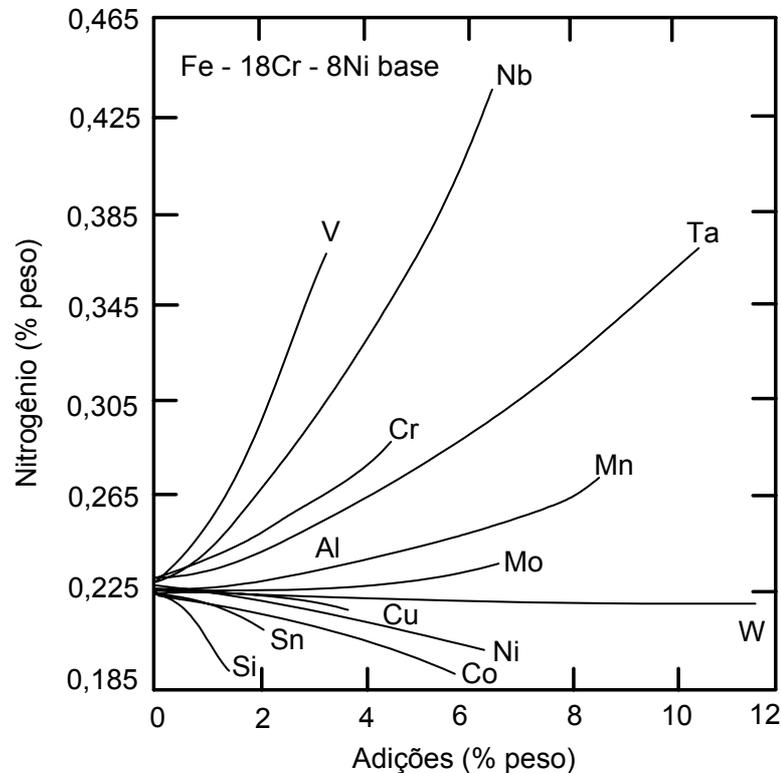


Figura 3.13: Influência de elementos de liga na solubilidade do N nas ligas Fe-18Cr-8Ni a 1600°C e pressão de 0,1 MPa (PADILHA & GUEDES, 1994).

A solubilidade do nitrogênio em uma liga também é função da temperatura. No trabalho de Garzón & Tschiptschin (2005) é apresentada uma curva de solubilidade do nitrogênio no campo austenítico para ligas Fe-Cr-N em função da temperatura e do teor de cromo. Esta curva foi obtida utilizando o programa ThermoCalc®⁴ e é apresentada na Figura 3.14.

A análise da Figura 3.14 permite observar que o limite de solubilidade do nitrogênio na austenita aumenta com a temperatura e varia não monotonicamente com o teor de cromo na liga. Diminui com o aumento no teor de cromo, até teores de Cr entre 5 e 10% (dependendo da temperatura), e aumenta para teores de cromo maiores.

⁴ Programa de cálculos termodinâmicos que permite obter diagramas de fase e avaliar as tendências de transformação dos sistemas estudados.

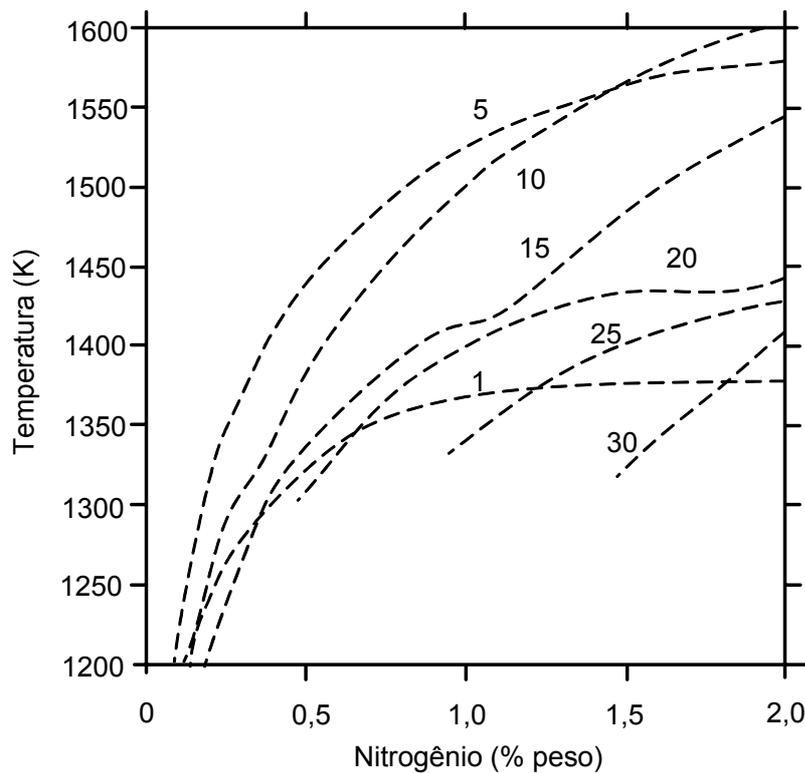


Figura 3.14: Limite de solubilidade do nitrogênio na austenita para ligas do sistema Fe-Cr-N. Os valores indicados nas curvas representam o teor de cromo da liga (GARZÓN & TSCHIPTSCHIN, 2005).

3.3.2 – Tratamento Térmico de Solubilização

O tratamento de solubilização, também chamado recozimento, visa a eliminação de precipitados no material de modo a obter-se a máxima resistência à corrosão, ductilidade e usinabilidade. Esse tratamento é freqüentemente realizado nos aços inoxidáveis a temperaturas elevadas, onde apenas uma fase existe (WWW²; ASM, 1991). Taxas de resfriamento altas são recomendadas para se evitar a precipitação durante o resfriamento. Em geral, o resfriamento é realizado em água.

Por tratar-se de um tratamento realizado no estado sólido, onde os coeficientes de interação presentes na equação da lei de Sievert são bastante escassos, existem grandes dificuldades para os cálculos referentes ao tratamento de solubilização. Outro fator importante é a dificuldade para se determinar os coeficientes de difusão, pois conforme já discutido na seção 2.5.1, influenciam na difusão: composição química, temperatura e estrutura cristalina. A determinação dos coeficientes de difusão dos

elementos depende de métodos de análise química precisos, para determinar-se o gradiente de composição, e da utilização de um modelo que se aplique ao processo de difusão que está ocorrendo na liga. O processo de dissolução de precipitados depende de difusão, mas, por falta de dados, a melhor maneira de se chegar aos parâmetros ideais de solubilização ainda é a realização de tratamentos térmicos preliminares (MACHADO & PADILHA, 1996).

Além dos parâmetros de temperatura e tempo de tratamento, outro fator relevante no planejamento do tratamento de solubilização é o meio onde será realizado o experimento. Devido às temperaturas empregadas existe uma grande suscetibilidade a oxidação (USTINOVSHIKOV *et al*, 1999). Algumas técnicas podem ser empregadas de modo a evitar esse problema, entre elas a realização do tratamento em banho de sais neutros, a utilização de fornos com atmosfera controlada, o emprego de meios físicos como tintas protetivas e o encapsulamento das amostras tratadas. Estas técnicas impedem o contato físico das amostras com a atmosfera comum e, desta forma, inibem a oxidação.

Capítulo 4:

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo descreve-se o procedimento experimental empregado em todas as etapas deste trabalho, bem como as técnicas experimentais utilizadas na identificação e caracterização das microestruturas e das fases presentes nas diversas condições de processamento do aço estudado.

4.1 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido a partir de um aço consagrado na aplicação biomédica (ISO 5832-1). O material foi avaliado em diferentes condições: conforme fornecido, nitretado e nitretado / solubilizado, permitindo avaliações dos efeitos destas etapas.

As condições de processamento (nitretação e solubilização) foram comparadas à condição de fornecimento sob os aspectos de microdureza, teor de nitrogênio e molhabilidade. Ensaio de corrosão de modo a avaliar alterações no comportamento provenientes da adição de nitrogênio não foram executados, pois este efeito já é conhecido e está bem relatado na literatura existente. Conforme apresentado na seção 2.6.2 vários artigos relatam a melhoria da resistência à corrosão associada a maiores teores de nitrogênio presentes nos aços inoxidáveis (AIDAR *et al*, 1996; SIMMONS, 1996; SILVA JR, 2000; VILLAMIL *et al*, 2002; OSSA *et al*, 2003; GIORDANI *et al*, 2003; VILLAMIL *et al*, 2004; PAN *et al*, 2004; GIORDANI *et al*, 2006). Realizou-se então uma avaliação qualitativa da resistência a corrosão baseada na composição química e no cálculo do PREN conforme equação 2.2 (pág. 40).

O desenvolvimento deste trabalho pode ser dividido em três etapas:

1. Nitretação por plasma: Nesta etapa realizou-se um estudo da influência dos parâmetros de nitretação (temperatura e tempo) na cinética e microestrutura de formação da camada nitretada. Os demais parâmetros (pressão, potencial de plasma e mistura gasosa) foram mantidos constantes. Foram avaliadas três temperaturas e três tempos de nitretação, totalizando nove condições diferentes. Os aspectos estudados foram: saturação superficial de nitrogênio e características das camadas obtidas: morfologia, fases presentes, espessura, perfil de microdureza. A partir deste estudo foram definidas três condições de nitretação visando o tratamento subsequente de solubilização.
2. Tratamento de solubilização: A partir das amostras nitretadas foram estudados os parâmetros de solubilização de modo a propiciar uma total dissolução dos nitretos e a obtenção de um aço com alto teor superficial de nitrogênio. Para cada condição de nitretação definiu-se uma condição de solubilização (temperatura e tempo).

3. Avaliação do material obtido: As características resultantes do ciclo nitretação - solubilização foram comparadas com o material conforme fornecido. Foram comparados: a microdureza, teor de nitrogênio, valor do PREN e molhabilidade.

Para facilitar a identificação dos experimentos foi criado um código para as condições do processamento por plasma e de solubilização.

O primeiro dígito, composto por uma letra, identifica a temperatura do tratamento de nitretação:

- **A** – 630 °C;
- **B** – 750 °C;
- **C** – 870 °C.

O segundo dígito, composto por um número, identifica o tempo empregado no tratamento por plasma:

- **1** – 1 hora;
- **3** – 3 horas;
- **5** – 5 horas.

A Figura 4.1 representa graficamente as condições utilizadas no tratamento por plasma.

O terceiro dígito, composto por uma letra, identifica a condição do tratamento de solubilização. A Figura 4.2 representa graficamente as condições do tratamento de solubilização.

Para as amostras apenas nitretadas o código foi composto por apenas dois dígitos. Apenas para amostras nitretadas e solubilizadas o código utilizou os três dígitos. Para o material na condição de fornecimento optou-se pelo uso da letra **F**.

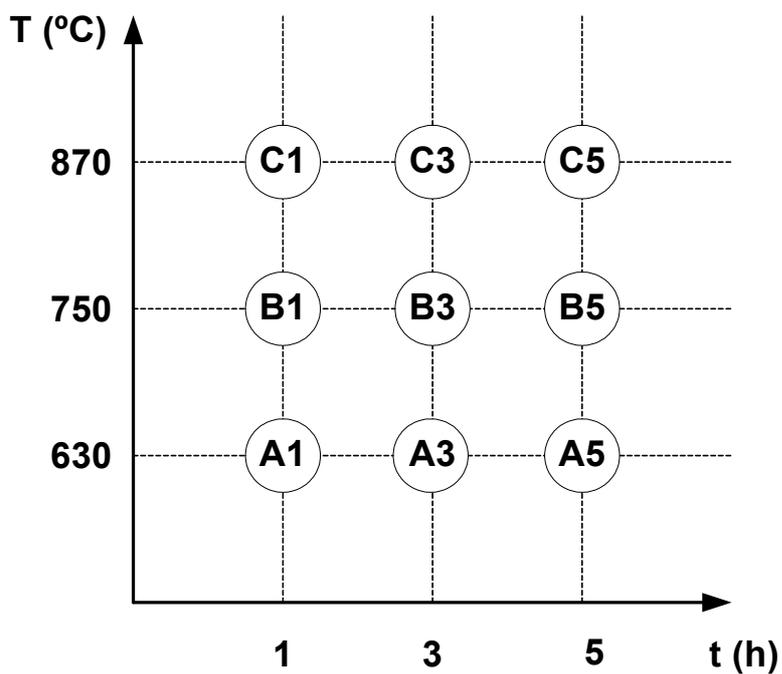


Figura 4.1: Condições de tratamento por plasma: tempo e temperatura.

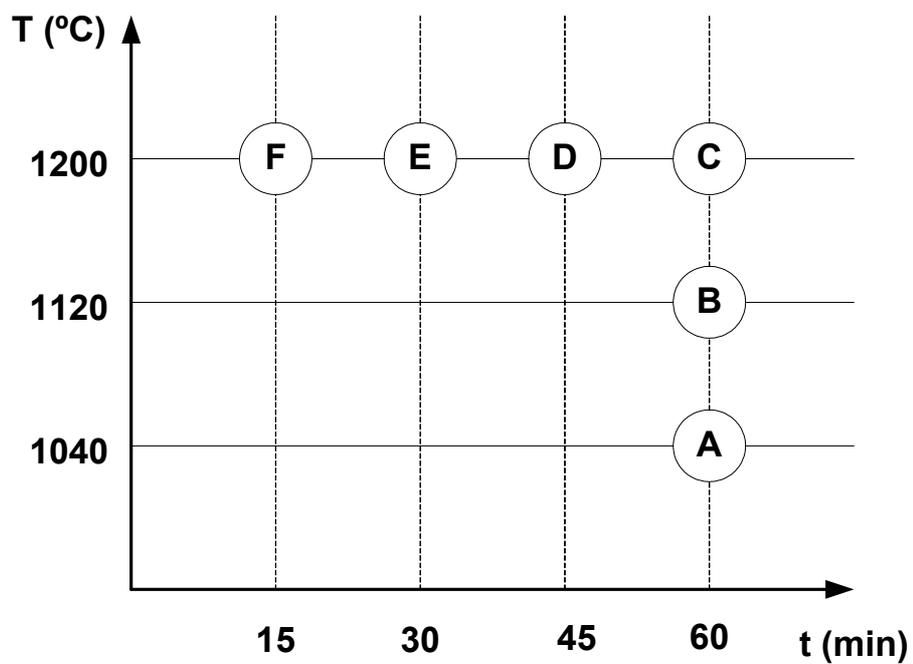


Figura 4.2: Condições do tratamento de solubilização: tempo e temperatura.

Para melhor entendimento da codificação são apresentados a seguir alguns exemplos ilustrativos de condições experimentais utilizadas.

Exemplo ⇒ F

Aço ISO 5832-1 conforme fornecido.

Exemplo ⇒ A3

Aço ISO 5832-1 nitretado a 630 °C por 3 h.

Exemplo ⇒ C1D

Aço ISO 5832-1 nitretado a 870 °C por 1 h e solubilizado a 1200 °C por 45 min.

4.2 – MATERIAL

O material empregado no desenvolvimento desta pesquisa, ISO 5832-1, foi fornecido pela Villares Metals. Este aço recebe a designação Villares VI 138. É um aço inoxidável austenítico, não magnético, a base de cromo-níquel-molibdênio de extra-baixo carbono. Seu processo de fabricação inclui o processo de refusão que garante ao produto além do controle da composição química, elevada homogeneidade da microestrutura e alto grau de limpeza (quantidade de microinclusões não-metálicas em conformidade com a norma ISO (1997)). Os teores de cromo e molibdênio garantem a ele um valor de resistência à corrosão por pite dado por um PRE (desconsiderando o efeito do nitrogênio) maior que 26 (WWW^2).

Este aço é mundialmente usado na fabricação de implantes ortopédicos temporários e permanentes, tais como, pinos, juntas, placas de fixação, parafusos e hastes intramedulares para correção de ossaturas fraturadas. Para se obter a máxima resistência à corrosão o implante deve estar no estado solubilizado (WWW^2).

O material foi fornecido na condição solubilizado, na forma de barras com diâmetro de 15,87 mm, acabamento retificado e com composição química conforme

Tabela 4.1. Com base na composição química e na equação 2.2 o valor do PREN para este material é de 28,14.

TABELA 4.1: Composição química do aço utilizado na pesquisa. (WWW²).

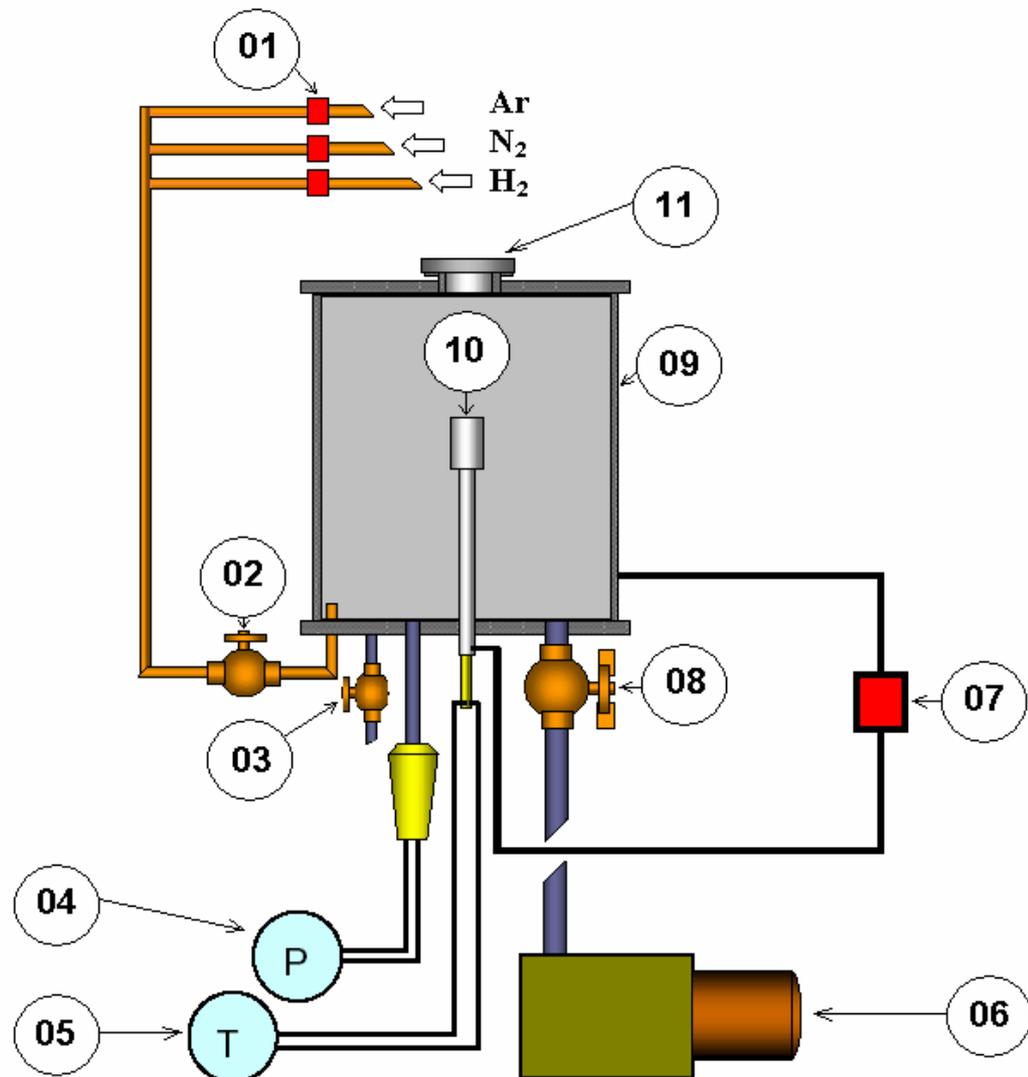
Elemento	ISO 5832-1
%C	0,017
%Mn	1,75
%Si	0,35
%Cr	17,8
%Ni	14,3
%Mo	2,76
%P	0,025
%S	0,001
%Cu	0,07
%N	0,077
%Nb	--
%Co	--
%Al	--
%Fe	Balanço

% em peso.

4.3 – NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS

O sistema de nitretação é basicamente constituído da câmara de nitretação (onde é produzido o plasma), do sistema de vácuo (bomba mecânica), e da fonte de alimentação elétrica (fonte de tensão pulsada para nitretação a plasma).

A câmara de nitretação é feita de borossilicato conforme esquema da Figura 4.3. A câmara tem dimensões de 297 mm de diâmetro e 300 mm de altura. As tampas, superior e inferior, são feitas de aço inox ABNT 304, assim como as blindagens internas que minimizam a perda de calor por radiação.



- | | |
|--|---|
| 01 - Fluxímetros | 07 – Fonte de tensão pulsada |
| 02 – Válvula da entrada da mistura | 08 – Válvula do controle do vácuo |
| 03 – Válvula para quebra do vácuo | 09 – Câmara de nitreção |
| 04 – Medidor de pressão | 10 – Porta amostra |
| 05 – Medidor de temperatura (termopar) | 11 – Janela para observação da descarga |
| 06 – Bomba mecânica | |

Figura 4.3: Esquema do dispositivo experimental de nitreção.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica (Leybold, D16B, com velocidade de bombeamento de $16 \text{ m}^3 / \text{h}$), que permite obter uma pressão final na câmara de nitretação de 1×10^{-3} Torr. Na parte inferior do reator está localizado o transdutor para medição de pressão (modelo barocel 600 da Edwards), e uma válvula de diafragma, que permite a entrada da mistura gasosa na câmara. O controle da mistura gasosa é feito por três fluxímetros que controlam simultaneamente a entrada do N_2 , H_2 e Ar. Para os gases N_2 e H_2 , fluxímetros de 500 SCCM (Standard Cubic Centemeter per Minute), e para Ar, de 700 SCCM.

Também na parte inferior, outra válvula conecta a câmara com a bomba mecânica, permitindo o controle do vácuo e da pressão no interior do reator. O porta amostras (cátodo), de aço inox ABNT 304, é adaptado na parte inferior da câmara, isolado eletricamente da parede do reator. A parte superior deste tem a forma de roseta com capacidade para seis amostras. Um termopar (Cromel – Alumel) é acoplado à parte superior do porta amostras, permitindo um controle da temperatura em tempo real.

Na parte superior do reator há uma janela de quartzo para observação da descarga.

A fonte de alimentação elétrica é uma fonte de tensão pulsada para nitretação a plasma, produzida pela SDS. A fonte possui cinco diferentes níveis de tensão pulsada de saída: 300, 400, 500, 600 e 700 V. É equipada com um sistema que detecta a presença de arcos elétricos durante o processo de nitretação. Toda vez que é detectada uma elevação de corrente, acima de 5,5 A, o sistema de controle inibe a aplicação da tensão de saída retornando a operar após o intervalo de tempo de 1000 ms. Caso haja nova detecção de elevação de corrente, o sistema de controle novamente atua inibindo a tensão. Durante o processo, se ocorrerem 50 detecções de elevação de corrente, o sistema de controle inibe a aplicação de pulsos na saída permanentemente, exigindo que o processo seja reiniciado.

Antes de serem introduzidas no reator, as amostras foram submetidas a um processo de limpeza para eliminar contaminantes como gorduras provenientes do manuseio, óxidos, entre outros. Para tanto, as mesmas foram limpas com uso de um equipamento de limpeza por ultrassom, imersas em álcool, durante um período de 120 minutos. Após a montagem no reator foi feito vácuo (aproximadamente 10^{-3} Torr) e efetuada uma descarga de H_2 , com a finalidade de remover, por *sputtering* de

hidrogênio, além de possíveis óxidos ainda existentes, a camada externa passiva característica dos aços inoxidáveis. Essa descarga foi realizada em uma pressão de 6,0 Torr, 300 °C, durante 1 h.

Os parâmetros utilizados no processamento a plasma são apresentados na Tabela 4.2. A variação da temperatura foi conseguida pela modificação dos parâmetros T_{on} e T_{off} da fonte de alimentação.

Após o processamento as amostras foram resfriadas por convecção forçada na mistura até 300 °C, seguido de resfriamento sob vácuo até a temperatura ambiente.

Os gases utilizados nos experimentos foram hidrogênio e nitrogênio de grau analítico 99,999% de pureza.

Tabela 4.2: Parâmetros do processamento a plasma.

temperatura	630 / 750 / 870 °C
pressão	10 Torr
tempo	1,0 / 3,0 / 5,0 h
potencial de plasma (voltagem)	500 V
mistura gasosa	90% N ₂ / 10% H ₂

Para todos os processamentos realizados, cerca de 40 experimentos, sempre uma das amostras processadas foi avaliada de modo a verificar a repetibilidade do processo.

4.4 – TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

Das nove condições estudadas na etapa de nitretação três foram escolhidas para a seqüência do trabalho. Esta escolha baseou-se nos seguintes critérios:

- Uma condição para cada temperatura de processamento;
- Maior espessura de camada, não obstante a aspectos relativos a custo de processamento (tempo de tratamento) e características associadas a propriedades mecânicas (tamanho de grão).

O tratamento de solubilização foi realizado em banho de sais na SOCIESC em Joinville – SC. O composto do banho foi fornecido pela Tecfar (TEC 1080) e, segundo o fabricante, trata-se de um composto de cloreto de bário e inertores a base de boro e magnésio.

A temperatura e tempo de dissolução são definidos em função da estabilidade dos compostos precipitados e/ou formados durante a nitretação. O estudo dos parâmetros de solubilização foi dividido em duas etapas:

- Definição da temperatura de solubilização - o estudo foi conduzido em amostras nitretadas segundo a condição C1. Para esta condição um dos compostos presentes na camada nitretada é o nitreto de cromo (Cr_2N) o qual, dentre os compostos identificados por DRX nas diferentes condições de processamento, é o mais estável em maiores temperaturas, ver Figura 3.8.
- Definição do tempo de solubilização - Uma vez definida a temperatura de solubilização realizou-se estudo de modo a identificar o menor tempo, para cada condição a ser solubilizada, necessário para a completa solubilização do material.

A definição das temperaturas estudadas baseou-se nos seguintes critérios: informações do fabricante do aço utilizado e limitações técnicas referentes ao meio utilizado na solubilização (banho de sais).

De acordo com a Villares Metals a temperatura recomendada para a solubilização do aço ISO 5832-1 está compreendida na faixa de 1020 a 1050 °C. Cabe lembrar que esta recomendação não é referente a materiais nitretados, pois os mesmos apresentam grandes quantidades de compostos. Mesmo assim optou-se pelo estudo de uma temperatura nesta faixa. A temperatura escolhida foi 1040 °C. A segunda temperatura foi escolhida em função de características técnicas do banho de sais empregado, o qual atinge uma temperatura máxima de 1200 °C. Optou-se pela utilização desta como uma das temperaturas a serem estudadas. Definidas duas temperaturas optou-se pela utilização de uma temperatura intermediária, a temperatura escolhida foi 1120 °C. Para as três temperaturas foram conduzidos estudos de

solubilização para um tempo de tratamento de 1 h de modo a definir a melhor temperatura para o tratamento.

O estudo para a definição do tempo foi realizado separadamente para as três condições escolhidas para a solubilização. Os resultados obtidos na definição da temperatura de solubilização garantem que o tempo de 1 h é suficiente para a perfeita solubilização de todas as condições. Porém, de modo a estabelecer o menor tempo necessário para se alcançar o objetivo buscado e com isto o menor efeito de crescimento de grão, estudos foram conduzidos em cada uma das condições para tempos a partir de 15 min, com acréscimos de 15 min, até a obtenção da perfeita solubilização.

O aquecimento das amostras foi realizado em três etapas: pré-aquecimento em 450 °C durante 15 min; aquecimento intermediário em 850 °C por 10 min e aquecimento final na temperatura e tempo escolhidos. O resfriamento foi realizado em água. Após o tratamento as amostras foram lavadas em água quente (≈ 60 °C) durante 1h.

4.5 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a execução do processamento proposto foram retiradas amostras menores a partir das barras do material recebido. Foram retiradas amostras mantendo-se o diâmetro original da barra (15,87 mm) com uma altura de 15 mm.

Algumas técnicas utilizadas na caracterização das amostras, tanto na condição nitretada quanto solubilizada, necessitaram da preparação metalográfica das mesmas. Para tanto foram embutidos na mesma amostra o corte longitudinal e o transversal. A preparação metalográfica consistiu no lixamento das amostras até lixa 1000, polimento utilizando alumina de 1 μm em suspensão, seguido de ataque metalográfico. O ataque empregado foi o eletrolítico utilizando ácido oxálico 10% e aplicando-se uma tensão de 6 V por períodos de tempo que variaram de poucos segundos a minutos. Foi utilizado o aparelho Dap-V da Struers.

4.6 – TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.6.1 – Microscopia Óptica

Todas as amostras foram observadas em microscópio da marca Zeiss, com o objetivo de observar o aspecto morfológico das fases resultantes da nitretação e da solubilização, bem como da condição de fornecimento.

O microscópio utilizado conta com um sistema de aquisição de imagens acoplado a um computador provido de um programa de análise de imagens (Image Pro-Plus). Com uso desta ferramenta foram realizadas as análises de espessura de camada obtidas na nitretação.

A análise da espessura da camada obtida na nitretação (compostos e nitretada) foi feita no corte longitudinal das amostras, em três amostras por condição de nitretação, sendo que as medidas foram realizadas em cinco posições distintas da amostra. A espessura da camada foi obtida pela média aritmética dos resultados das cinco posições analisadas.

4.6.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura fazendo-se imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, após polimento e ataque metalográfico. Análises químicas por dispersão de energia foram realizadas apenas em amostras selecionadas.

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 pertencente ao LABMAT (UFSC).

4.6.3 – Microdureza Vickers

A avaliação de microdureza foi empregada como variável de controle de modo a possibilitar o estudo do efeito dos diferentes processamentos realizados. As medidas foram feitas em um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HMV 2 equipado com indentador Vickers. A carga empregada foi de 0,50 N e o tempo de aplicação de 15 s.

As medidas foram tomadas nos cortes longitudinais das amostras em forma de perfil. Realizou-se a avaliação em cinco posições distintas de cada amostra e em duas

amostras para cada condição de processamento. A Figura 4.4 ilustra a avaliação realizada em uma das posições de uma amostra nitretada.

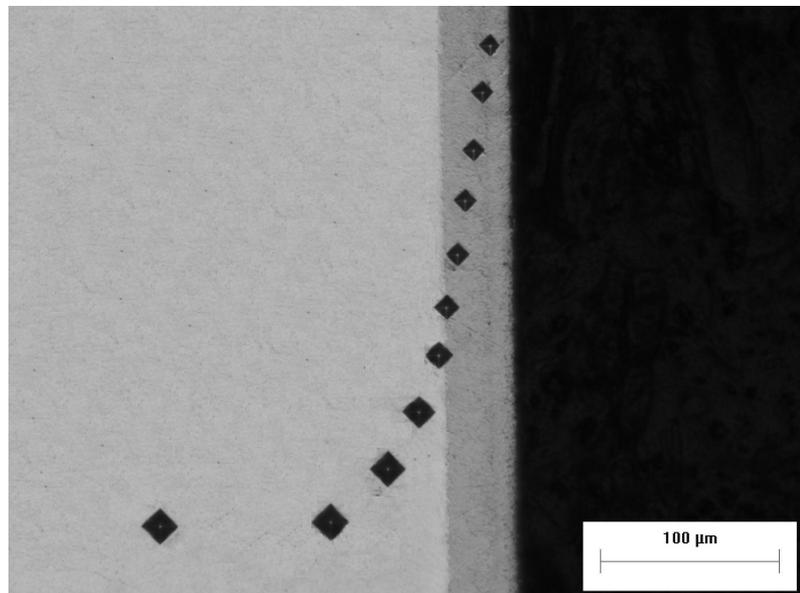


Figura 4.4: Exemplo da distribuição das medidas de microdureza.

O espaçamento entre as indentações foi tomado de modo a evitar interferência de uma medida em relação à outra⁵, sendo que o valor da dureza para cada profundidade foi calculado pela média aritmética das cinco medidas realizadas.

Para a condição de fornecimento, embora as medidas tenham sido tomadas em forma de perfil, o resultado foi apresentado em termos de média por tratar-se de um material homogêneo.

O valor da microdureza foi calculado utilizando a equação 4.1:

$$HV = \frac{1,8544C}{d^2} \quad (4.1)$$

onde:

- HV é a microdureza Vickers (kgf/mm^2);
- C é a carga aplicada (kgf);
- d é a média das diagonais da impressão (mm).

⁵ Adotou-se uma distância mínima de três vezes o comprimento médio da diagonal da impressão entre os centros de duas impressões adjacentes, c.f. ABNT NBR NM 188-1 (ABNT, 1999).

4.6.4 – Medidas de Tamanho de Grão

Utilizou-se o processo por intercepto (processo de Heyn) conforme norma ABNT NB – 1323 (ABNT, 1990). As medidas foram realizadas em imagens obtidas por microscopia óptica fazendo uso do programa de análise de imagens Image Pro-Plus.

O número de campos analisados foi fixado em cinco para cada amostra. Para cada campo analisado contou-se o número de grãos interceptados por um ou mais segmentos de reta suficientemente longos de modo a se obter uma contagem de pelo menos 50 interceptos.

4.6.5 – Difractometria de Raios-X

Este método foi utilizado para identificação das fases presentes para o material no estado de fornecimento e para as amostras processadas (nitretadas e/ou solubilizadas).

As análises foram realizadas em um difratômetro Philips - X'Pert pertencente ao LABMAT (UFSC). Usou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e voltagem de 40kV. A faixa angular de 20° a 120° (2θ) foi investigada a uma velocidade de varredura do goniômetro de $0,05^\circ / \text{s}$.

Para as condições nitretadas realizaram-se, além da análise na superfície das amostras, estudos a diferentes profundidades de camada. Para tanto as amostras foram desgastadas mecanicamente com uso de lixas de granulometria 400 e 600 mesh. Para o controle da profundidade empregou-se um relógio comparador com precisão de $1 \mu\text{m}$.

A definição das profundidades de análise foi determinada com base nas imagens obtidas por MEV, onde se observaram diferentes aspectos morfológicos ao longo da camada nitretada.

4.6.6 – Avaliação da Variação de Massa

A variação de massa das amostras foi acompanhada utilizando-se uma balança digital de precisão 0,001 g. Para todas as condições de processamento foram realizadas avaliações após a limpeza por ultrassom e após a nitretação. Realizou-se ainda um experimento específico para determinar a perda de massa associada ao *sputtering* de hidrogênio.

4.6.7 – Avaliação do Nitrogênio Incorporado

A avaliação quantitativa de nitrogênio para as amostras nitretadas não foi realizada. As técnicas: Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) e análise química por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foram tentadas sem sucesso. Por tratar-se de uma técnica não convencional uma explanação sobre a primeira técnica é apresentada no apêndice A.

Dentre outras técnicas que possibilitariam a medição realizada, a única disponível foi a espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS). Por tratar-se de uma técnica com custo relativamente alto, optou-se por empregá-la somente para as amostras solubilizadas. Desta forma a avaliação do nitrogênio para as amostras nitretadas foi limitada a uma análise qualitativa baseada nas fases identificadas por DRX para as diferentes profundidades de camada.

4.6.8 – Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram feitas nas amostras solubilizadas utilizando-se um ferritoscópio de marca Elcometer, modelo 159. As medidas foram feitas após lixamento de forma a eliminar óxidos presentes os quais poderiam influenciar nos resultados.

4.6.9 – Técnicas de Avaliação Superficial

4.6.9.1 – Avaliação da rugosidade

A avaliação da rugosidade foi empregada de modo a verificar possíveis alterações provenientes do processamento a plasma e para permitir uniformizar a rugosidade na avaliação de molhabilidade, permitindo assim verificar alterações provenientes somente da variação de composição química.

O parâmetro escolhido para avaliação da rugosidade foi o Ra.

As medidas foram obtidas com uso de um rugosímetro Talysurf Series 2, sendo que o *cut-off* empregado foi de 0,25 mm (comprimento amostral de 1,25 mm) ou 0,8 mm (comprimento amostral de 4,0 mm), obedecendo às recomendações da ISO 4288 (TAYLOR & SPECTRUM, 2004). Uma vez obtidos, os perfis foram tratados

com uso do software Taly Profiles versão 3.1.10. Para cada amostra avaliada foram feitas medidas em três direções defasadas de aproximadamente 120°.

4.6.9.2 – Avaliação da molhabilidade pelo método da gota sésil

As avaliações realizadas tiveram por objetivo verificar possíveis alterações na molhabilidade provenientes de:

1. Alterações na composição química do material;
2. Alterações na textura superficial do material proveniente do tratamento a plasma.

Antes da realização dos testes, as amostras foram submetidas a um rigoroso procedimento de limpeza e esterilização com base na metodologia adotada por Silva (2006) conforme descrito abaixo:

1. Limpeza por 10 min em ultra-som para remover graxas, proteínas e carboidratos, utilizando uma solução de 2,0 ml de preparação multi-enzimática (EndoZime AW Plus®) e 500 ml de água de ultrapureza (bidestilada e deionizada).
2. Limpeza por 10 min em ultra-som utilizando álcool etílico absoluto (P. A.).
3. Limpeza por 10 min em ultra-som utilizando água ultrapura (bidestilada e deionizada).
4. Secagem em ar quente por 1 min.
5. Esterilização em autoclave a 128 °C durante 20 min com pressão de 1,6 Bar.

As etapas de 1 a 3 foram repetidas duas vezes. Após este procedimento, as amostras permaneceram envolvidas em papel cirúrgico até a execução dos testes, sendo manipuladas com uso de pinça de aço inoxidável esterilizada, evitando o contato da mesma com as superfícies a serem analisadas.

Os testes foram realizados em equipamento dedicado (contact angle meter – Kyowa interface science Co. Ltda.), pertencente a Denso do Brasil. Este equipamento deposita delicadamente e de forma perpendicular e muito próxima a superfície da amostra analisada uma quantidade precisa de 0,5 ml de água bidestilada e desionizada. O ângulo de contato (θ) é medido com um sistema analógico, tipo transferidor, acoplado ao sistema ótico do equipamento.

De modo a avaliar possíveis alterações ao longo do tempo, foram realizadas medições após 5, 60 e 300 s da colocação da gota.

Capítulo 5:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais relacionados ao processamento proposto. Para a apresentação dos resultados a identificação dos materiais, bem como das condições de processamento, segue a descrita no capítulo de Materiais e Métodos (Capítulo 5). Os resultados foram divididos em quatro itens principais: resultados do material na condição de fornecimento, resultados da nitretação, resultados de solubilização e discussão do efeito do processamento realizado em características superficiais do material processado (molhabilidade e rugosidade).

5.1 – CONDIÇÃO DE FORNECIMENTO

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam, respectivamente, a micrografia e o difratograma obtidos para o aço ISO 5832-1 conforme fornecido (condição F).

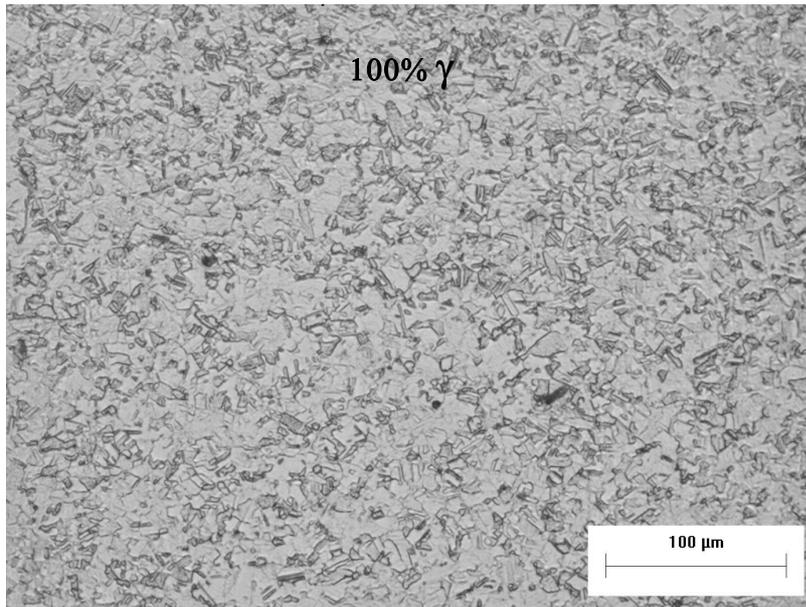


Figura 5.1: Micrografia da condição F.

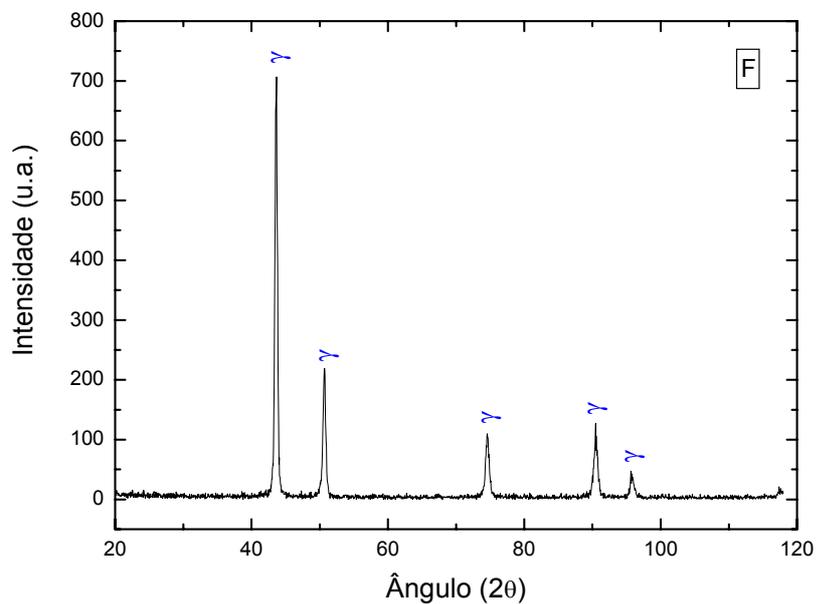


Figura 5.2: Difratograma (radição $\text{CuK}\alpha$) da condição F. γ indica os picos de difração de raios-X da austenita.

Tanto a análise metalográfica quanto a de DRX indica tratar-se de um material com microestrutura 100% austenítica.

O valor da microdureza e do diâmetro médio de grão são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Microdureza Vickers e diâmetro médio de grão (condição F).

Condição	Diâmetro médio de grão (μm)	Microdureza Vickers ($\text{HV}_{0,05}$)
F	$7,72 \pm 0,25$	208 ± 3

Esses resultados corroboram com os previstos pelo fornecedor do material (Villares Metals). O material encontra-se no estado solubilizado, ou seja, livre de precipitados, de modo a obter a máxima resistência à corrosão.

Por tratar-se de um material de uso consagrado em aplicações biomédicas, análises como: biocompatibilidade e avaliação de inclusões não metálicas, não foram alvo de estudo.

5.2 – TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO

Os tratamentos de nitretação foram realizados em diferentes tempos e temperaturas, totalizando nove diferentes condições de processamento. De modo a facilitar a análise dos resultados os mesmos foram apresentados separadamente em função da temperatura de processamento, tendo como variável o tempo, permitindo assim uma avaliação do efeito dessa variável. A avaliação da influência da temperatura foi discutida em uma secção à parte.

Após os tratamentos alcançarem os tempos previstos as amostras foram resfriadas por convecção forçada na mistura até 300 °C, seguido de resfriamento sob vácuo até a temperatura ambiente. Na Figura 5.3 são apresentadas as curvas de resfriamento obtidas a partir das diferentes temperaturas de tratamento (630, 750 e 870 °C) até 300 °C.

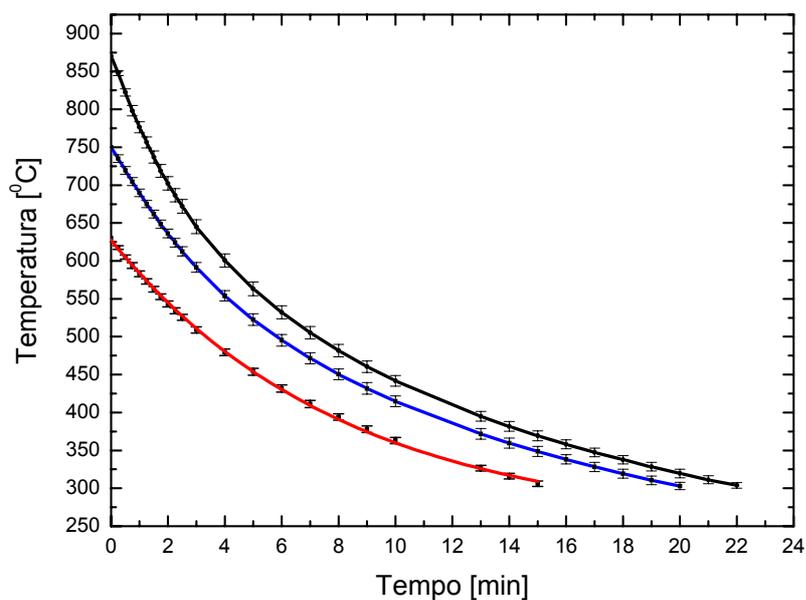


Figura 5.3: Curvas de resfriamento para os tratamentos realizados nas diferentes temperaturas (630, 750 e 870 °C) até 300 °C.

As equações polinomiais de ajuste das curvas da Figura 5.3 (com $R^2 \geq 0,99$) são apresentadas abaixo. As equações referem-se, respectivamente, aos tratamentos realizados a 630, 750 e 870 °C.

$$T = -0,0763 t^3 + 2,8698 t^2 - 47,471 t + 628,22 \quad (5.1)$$

$$T = -0,0692 t^3 + 3,1887 t^2 - 58,466 t + 744,74 \quad (5.2)$$

$$T = 0,0073 t^4 - 0,41 t^3 + 8,6652 t^2 - 95,178 t + 865,25 \quad (5.3)$$

onde:

- T = Temperatura (°C);
- t = tempo (min).

Para o estudo envolvendo variação de massa considerou-se que está é associada a dois fenômenos concorrentes: a absorção de nitrogênio, associada à termodinâmica do sistema Fe-Cr-N, e a perda de massa devido à pulverização catódica.

A perda de massa por pulverização catódica se deve ao bombardeamento de íons e partículas rápidas sobre a superfície da amostra, conforme discutido na secção 3.2.3, e está diretamente vinculada à temperatura de processamento. Temperaturas mais altas implicam em um aumento da largura do pulso da fonte de voltagem, ocasionando um maior tempo de bombardeamento da superfície da amostra.

Para os tratamentos realizados em uma mesma temperatura é possível uma associação qualitativa da variação de massa em função da absorção de nitrogênio, pois tanto a termodinâmica do sistema quanto a taxa de pulverização catódica permanecem inalteradas. Esta consideração não leva em conta a perda de massa por pulverização durante a etapa de nitretação.

As medidas de massa realizadas após a etapa de *sputtering* de hidrogênio não mostraram variações mensuráveis em relação à condição inicial de processamento. Tal fato deve estar associado à incerteza de medição do equipamento utilizado. Considerou-se então que a variação entre a etapa de limpeza por ultrassom e a condição pós-processamento está associada à absorção de nitrogênio durante a nitretação, desconsiderando a perda de massa por pulverização durante a etapa de nitretação.

Por tratar-se de resultados de tratamentos realizados em condições de temperatura não usuais para o processamento a plasma, na maioria dos casos não houve possibilidade de comparativo com resultados já publicados. Isto pela absoluta falta de pesquisas que utilizassem parâmetros próximos aos do presente trabalho. Portanto, os resultados a seguir são uma contribuição para o estudo do processamento a plasma em temperaturas elevadas.

5.2.1 – Nitretação a 630 °C

5.2.1.1 – Análise microestrutural e de fases

Para todas as condições de nitretação a análise microestrutural iniciou pela observação da micrografia com ampliações de 500 a 1400 vezes. Para estas micrografias definiu-se, em função de alterações perceptíveis na camada nitretada, regiões para as quais realizou-se estudo detalhado de aspectos morfológicos e de fases presentes.

A Figura 5.4 apresenta a microestrutura da camada nitretada para a condição A1. Observa-se, abaixo da camada de compostos (região A e região B), ataque intergranular em contorno de grão (ver ponto 1 da Figura 5.4), indicando precipitação de fases ricas em cromo próxima a esta região. Como ainda será discutido, este comportamento não se repetiu para tempos maiores de processamento nesta mesma temperatura. Esta observação, aliada ao fato de não ter ocorrido elevação significativa de dureza, permitiu concluir que tal região não se trata de camada de difusão.

A micrografia da camada nitretada apresenta, até uma profundidade de aproximadamente 7 μm e após ataque químico, um aspecto poroso e irregular (região A). Esta característica também foi observada no trabalho de Gontijo (2004) e foi associada à presença da fase γ_{N} . Análise por DRX realizada nesta região confirmou a presença desta fase juntamente com o nitreto de cromo (CrN), conforme difratograma da Figura 5.5. A presença do nitreto de cromo era esperada, já que a temperatura empregada é superior a 500 °C (SUNDARARAMAN *et al*, 1987; LARISCH *et al*, 1999; MENTHE & RIE, 1999; LIANG, 2003; SOUZA *et al*, 2004).

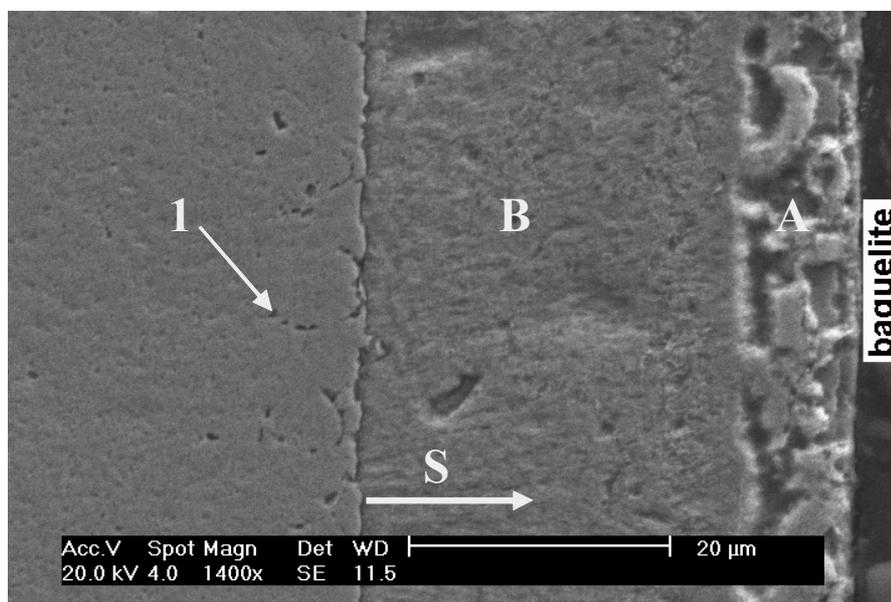


Figura 5.4: Micrografia da condição A1. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.

S indica a direção da superfície.

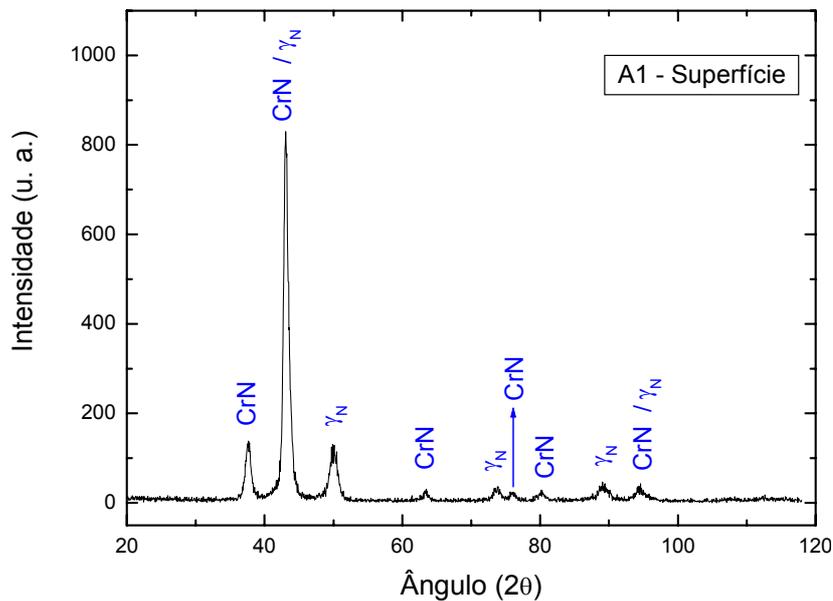


Figura 5.5: Difratograma da condição A1 (região A).

Comparando-se os difratogramas das Figuras 5.2 e 5.5 (condição F e condição A1 - superfície) nota-se que a posição dos picos de austenita fica ligeiramente deslocada para posições de menor ângulo e que os picos apresentam-se alargados na condição A1. Este comportamento vem sendo justificado pela presença da fase metaestável denominada austenita expandida (γ_N) e também foi descrito no trabalho de Larisch (1999). Este fato indica uma expansão do parâmetro de reticulado da austenita devido à formação de uma solução sólida intersticial com o nitrogênio.

No restante da camada, região B da Figura 5.4, vê-se um aspecto homogêneo com transição abrupta para o substrato. Uma maior ampliação da região B, Figura 5.6, permite ainda observar que esta região possui uma micrografia lamelar, com pequeno espaçamento entre lamelas. Este aspecto microestrutural, condizente com a precipitação descontínua de nitreto de cromo, foi identificado em outros trabalhos e denominado também de: precipitação com estrutura lamelar ou ainda perlita de nitrogênio (COLLINS *et al*, 1995; MENTHE & RIE, 1999; MACHADO, 1999; BORGIOLO *et al*, 2005; GORZÓN & TSCHIPTSCHIN, 2005). Seu mecanismo de precipitação foi descrito na secção 2.6.2.2.

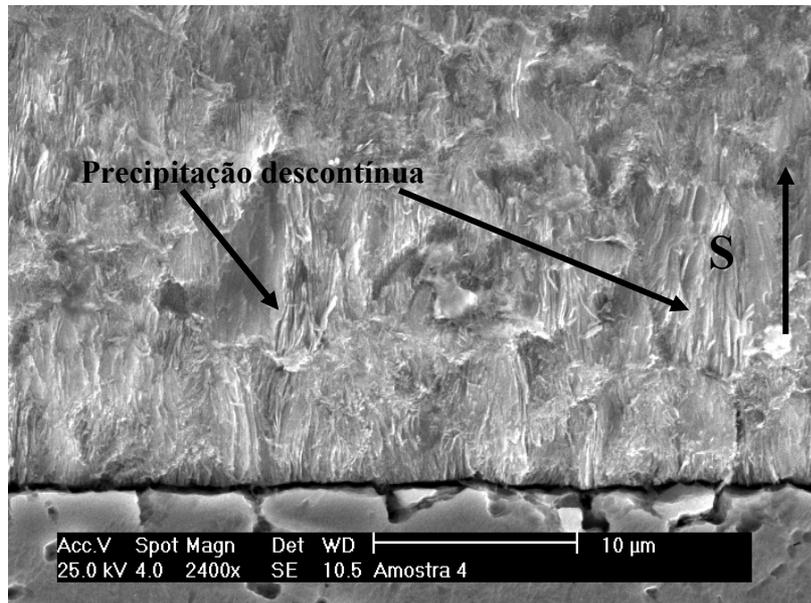


Figura 5.6: Micrografia da condição A1. Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

A identificação das fases presentes na região B (DRX) foi realizada a uma profundidade de desbaste de 25 µm. O resultado é apresentado na Figura 5.7. Sua análise permite observar que as fases presentes a 25 µm são as mesmas presentes na superfície. Nota-se, porém, que os picos correspondentes à fase γ_N apresentam-se mais estreitos, indicando uma menor saturação de nitrogênio (LARISCH, 1999). A avaliação da relação de intensidade dos picos das fases γ_N / CrN indica também uma menor quantidade da fase CrN na profundidade de 25 µm quando comparado à superfície. Estas observações permitem concluir que a concentração de nitrogênio decai à medida que se aumenta a profundidade em relação à superfície. Além da distribuição do nitrogênio ao longo da camada, outra justificativa para as diferenças morfológicas encontradas pode ser atribuída às interações das partículas rápidas inerentes ao plasma com a superfície da amostra, visto que a mesma encontrava-se na posição cátodo.

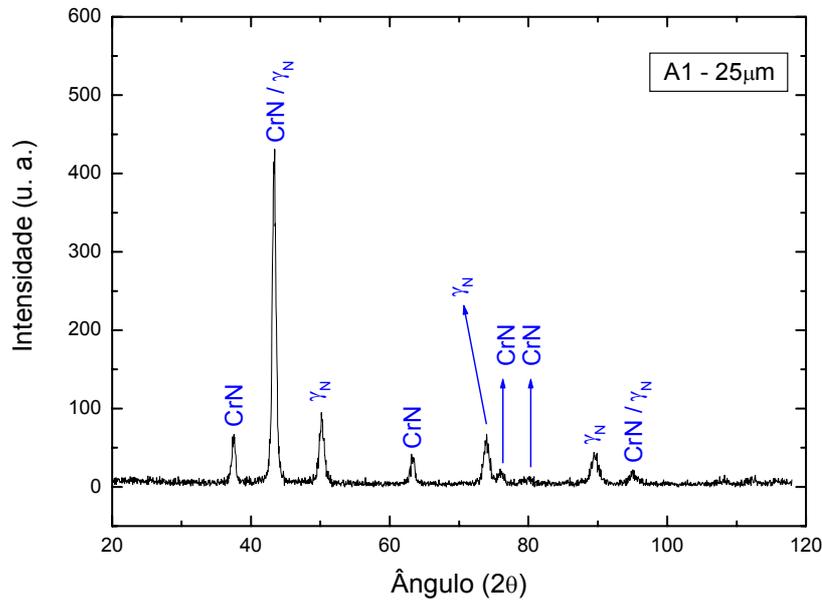


Figura 5.7: Difratograma da condição A1 (região B).

Para a condição A3 a microestrutura da camada nitretada é apresentada na Figura 5.8. Observa-se que a camada nitretada é composta essencialmente pela região correspondente a camada composta, a qual mostra variações em função de sua profundidade. É possível identificar três diferentes aspectos: o primeiro vai da superfície até aproximadamente 23 μm (região A), abaixo deste vê-se o segundo aspecto que vai até aproximadamente 41 μm (região B) e, por fim, o terceiro até o final da camada nitretada (região C).

A região A, conforme se observa na Figura 5.9, apresenta aspecto de formação bastante denso, característico de camada de compostos. Estudo realizado nesta região, ver Figura 5.10, indica a presença, além do nitreto de cromo (CrN), do nitreto de ferro - Fe_4N (γ'). O crescimento da fase γ' - Fe_4N com o aumento do tempo de nitretação deve estar relacionado com o desaparecimento da austenita expandida (γ_N). Como essa fase é precursora do nitreto γ' - Fe_4N (GONTIJO *et al*, 2005), com o aumento do tempo de 1 para 3 h de processamento, ocorreu a transformação da mesma. Tal fato indica um maior teor superficial de nitrogênio com o aumento do tempo. De acordo com Gontijo *et al* (2004) a fase γ' possui 20% at N enquanto a fase γ_N 10% N. A comparação da

intensidade dos picos da fase CrN, em $2\theta = 37,54$ e $2\theta = 63,54$, obtidos das Figuras 5.5 e 5.10, permite verificar que não ocorre variação significativa na quantidade desta fase.

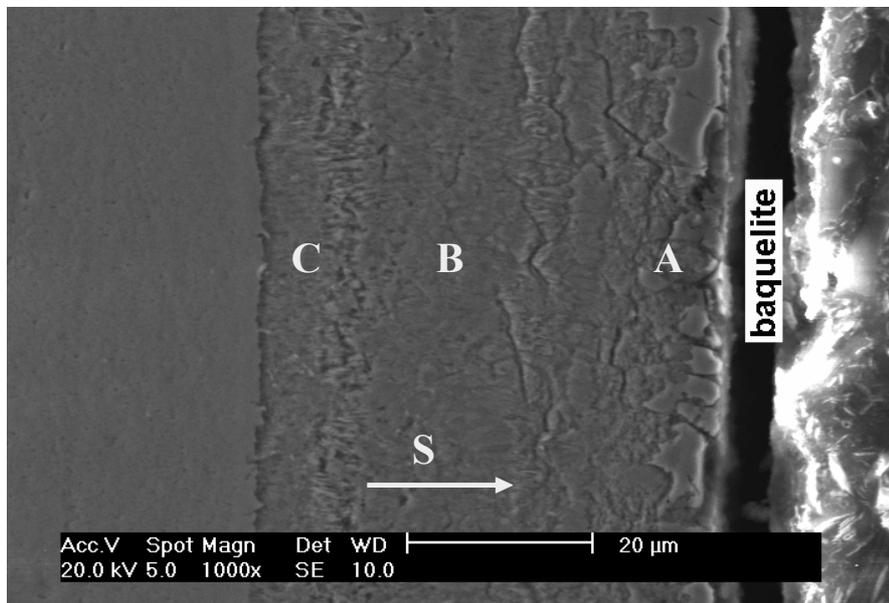


Figura 5.8: Micrografia da condição A3. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

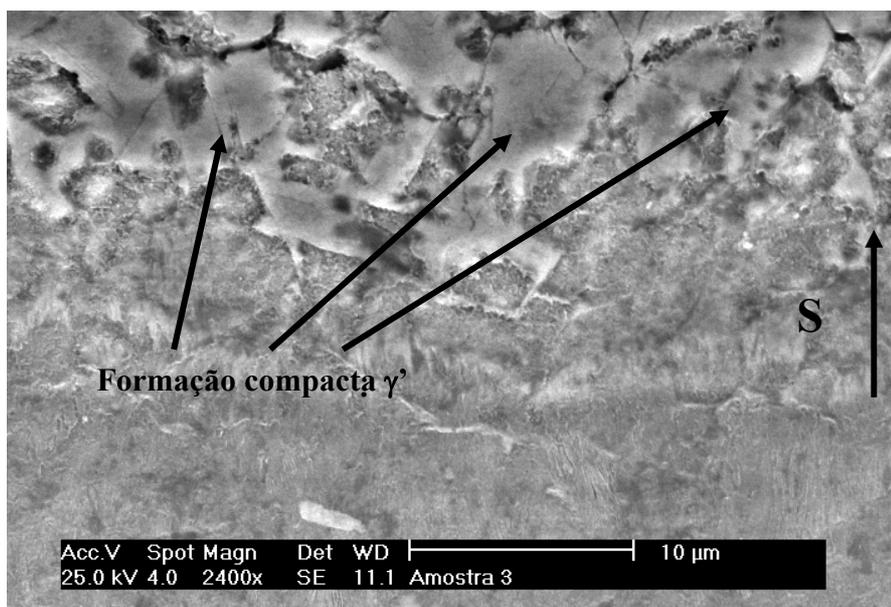


Figura 5.9: Micrografia da condição A3. Detalhe da região A. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

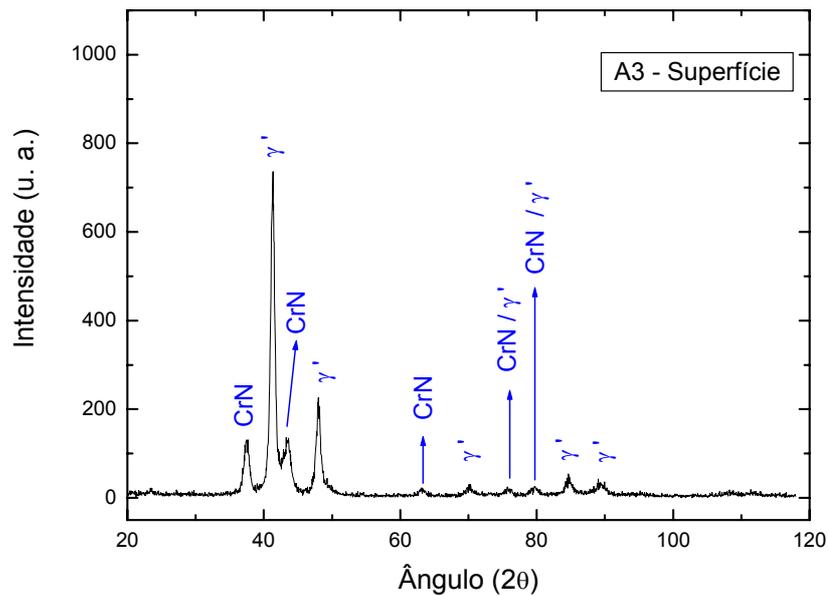


Figura 5.10: Difratograma da condição A3 (região A).

Uma maior ampliação da região B, Figura 5.11, permite observar que, assim como ocorrido para a condição A1, esta região possui micrografia lamelar condizente com a precipitação descontínua de nitreto de cromo. Mais uma vez verifica-se que o espaçamento entre lamelas é bastante pequeno.

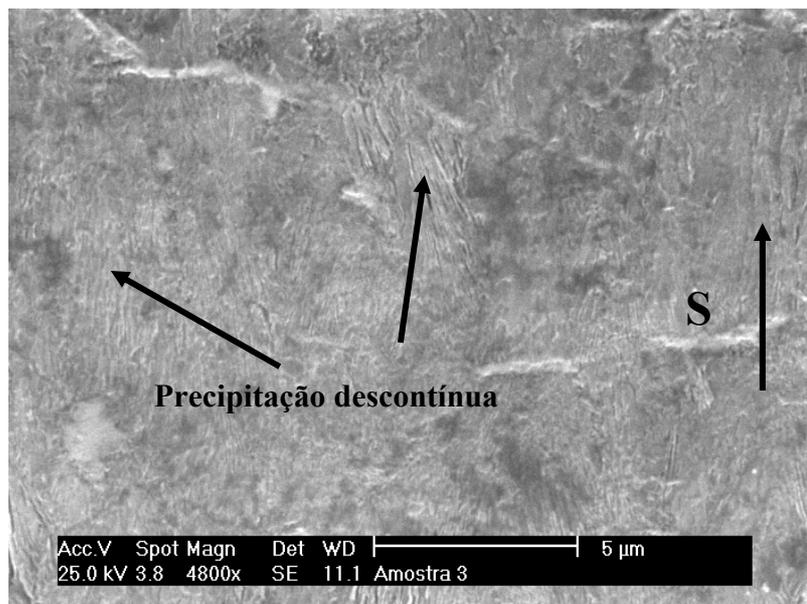


Figura 5.11: Micrografia da condição A3. Detalhe da região B. Ataques eletrolíticos: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam, respectivamente, os difratogramas obtidos para a condição A3 a 35 μm e 50 μm de profundidade. A análise de difração nestas profundidades permite a caracterização das fases presentes nas regiões B e C da camada nitretada, conforme indicado na Figura 5.8.

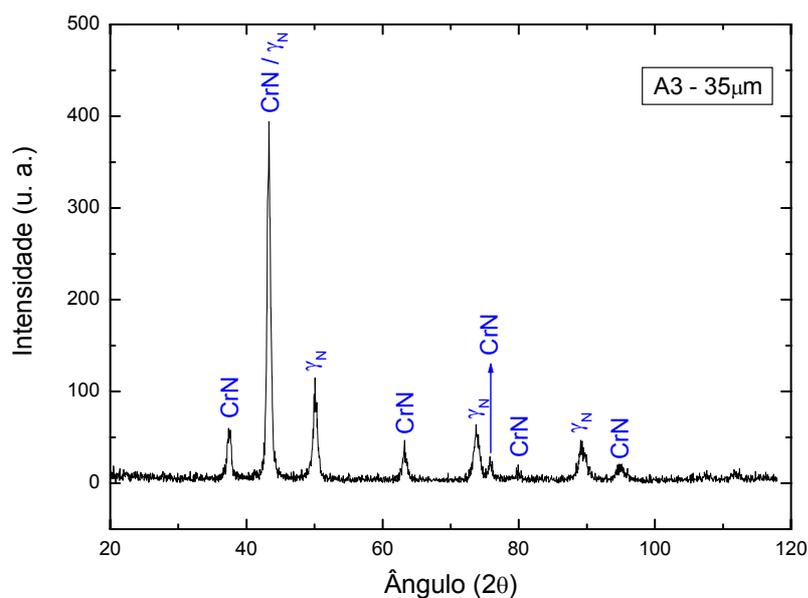


Figura 5.12: Difratograma da condição A3 (região B).

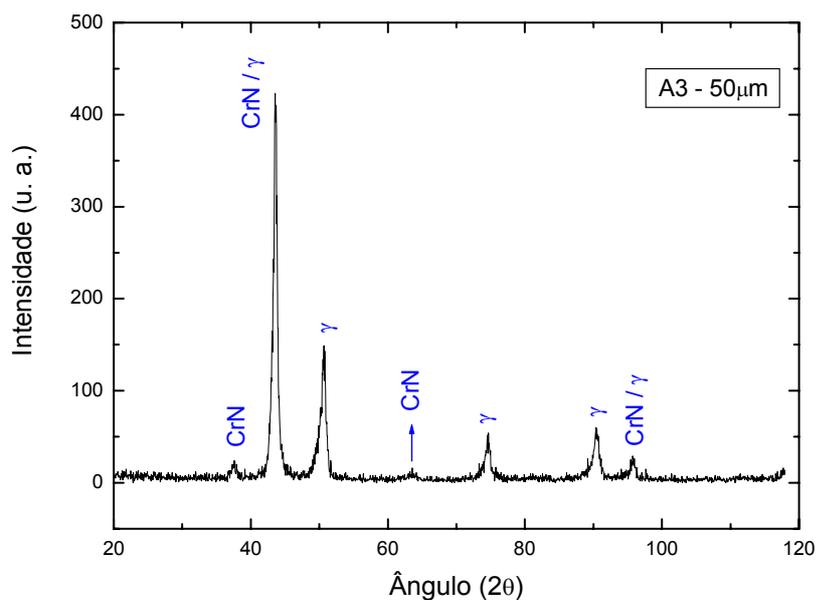


Figura 5.13: Difratograma da condição A3 (região C).

Pelo estudo de DRX, difratogramas das Figuras 5.10, 5.12 e 5.13, a existência de um gradiente de nitrogênio da superfície para o interior da amostra fica ainda mais evidenciada. Na superfície verifica-se a presença do nitreto de ferro Fe_4N (γ') (ver Figura 5.10), para a análise realizada a 35 μm (região B), ao invés desse constituinte, observa-se a presença da fase γ_{N} (ver Figura 5.12). Esta fase é mais pobre em nitrogênio do que a primeira. Observa-se também redução da intensidade dos picos correspondentes a fase CrN, indicando redução da quantidade desta fase. Para o estudo realizado a 50 μm da superfície, difratograma da Figura 5.13, constata-se a presença, além do nitreto de cromo (CrN), da fase austenita (γ). Para esta condição, os picos de austenita não são deslocados de sua posição angular esperada, porém apresentam-se mais alargados do que no difratograma da condição de fornecimento, indicando uma possível solução sólida de nitrogênio na austenita, porém optou-se pela manutenção da nomenclatura referente à fase austenita (γ). Nesta análise também é possível verificar que a quantidade de CrN diminui em relação ao estudo realizado a 35 μm .

O aspecto microestrutural da camada para a condição A5, ver Figura 5.14, é muito semelhante ao descrito para a condição A3. Também é possível visualizar alterações em função da profundidade, identificando três aspectos distintos. O superficial, que vai até aproximadamente 26 μm (região A), o segundo, de 26 até 41 μm (região B), e o terceiro de 41 μm até o final da camada (região C).

O difratograma para a condição A5 (Figura 5.15), proveniente da análise realizada na superfície da amostra (região A), mostra novamente o aparecimento da fase γ_{N} , acompanhada do nitreto de ferro Fe_4N (γ') e do nitreto de cromo (CrN).

Uma avaliação qualitativa da formação de CrN mostra que sua quantidade na superfície da amostra, assim como aconteceu entre as condições A1 e A3, não se altera significativamente entre as condições A3 e A5. Não havendo variação na quantidade de CrN, o reaparecimento da fase γ_{N} pode ser justificado por uma “perda” de nitrogênio na superfície da amostra. Uma das explicações para este fato pode ser dada pelo mecanismo de formação da camada nitretada proposto por Kölbel (modelo de Kölbel) descrito no trabalho de Edenhofer (1974a) e discutido na seção 3.2.4. Nesse mecanismo ocorre a formação de nitretos no estado vapor e condensação na superfície do cátodo (amostra). No início do processo a concentração de Fe na superfície da amostra é muito elevada, o que leva à formação imediata de grande quantidade de

nitretos nesta região, tendo como consequência um elevado gradiente de concentração de nitrogênio. Com o decorrer do tempo de nitretação, a concentração de Fe na superfície diminui, pois a mesma fica recoberta por uma camada de nitretos. A partir deste ponto, a entrada de nitrogênio proveniente da superfície da amostra é pequena, tornando o processo predominantemente térmico. A força motriz para a continuidade do crescimento da camada é governada pela diferença de concentração entre a camada e o substrato. A difusão do nitrogênio da camada para o substrato ocasiona assim a “perda” de nitrogênio da superfície, ou seja, a partir de certo tempo de nitretação o crescimento da camada se dá, em parte, à custa do nitrogênio já incorporado superficialmente.

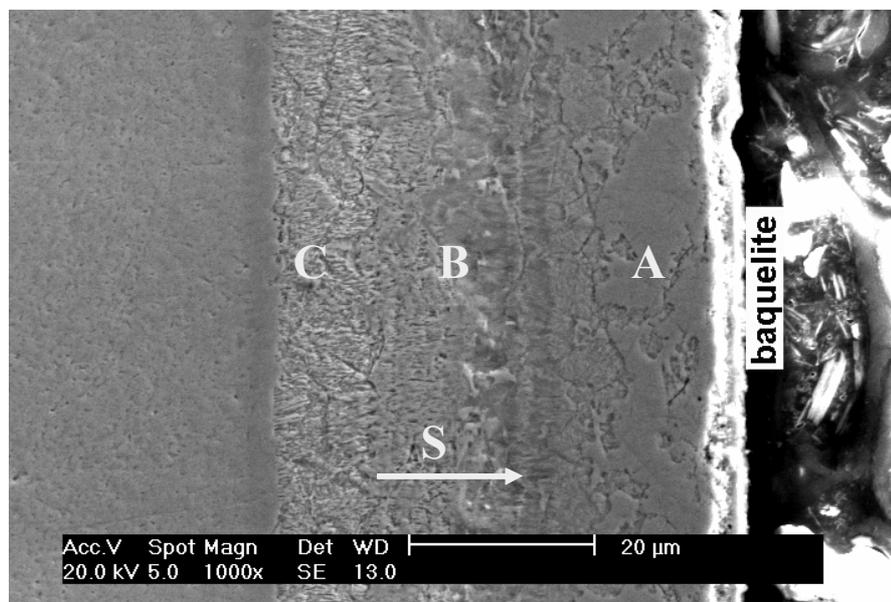


Figura 5.14: Micrografia da condição A5. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.

S indica a direção da superfície.

Outra forma de justificar tal “perda”, independente do modelo de Kölbel, é o fato do coeficiente de difusão de um átomo variar em função do tipo de estrutura onde difunde. No início do processo o nitrogênio difunde pela matriz de um aço inoxidável austenítico (Fe – γ). Com o crescimento da camada isto não pode mais ser considerado, pois agora a difusão ocorre na nova fase formada, no presente caso, uma camada de

compostos compacta de γ' (Fe_4N) e CrN , ver Figuras 5.8 e 5.10. O coeficiente de difusão ao longo desta nova estrutura é menor do que o da matriz original. Isto dificulta, ou até mesmo impossibilita, a entrada de nitrogênio para a continuidade do crescimento da camada, tornando, assim como na explicação anterior, o processo predominantemente térmico.

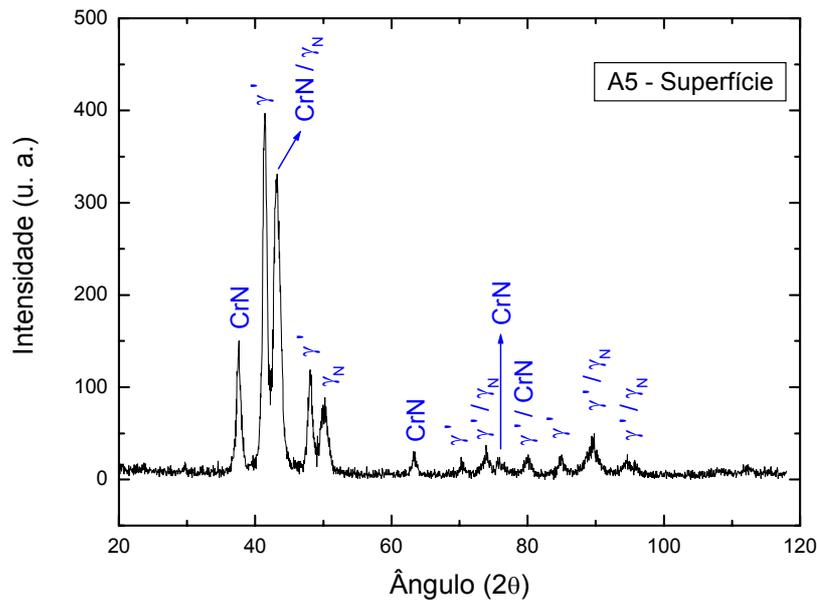


Figura 5.15: Difratograma da condição A5 (região A).

Para o estudo das regiões B e C os difratogramas da DRX foram realizados, respectivamente, a $35\mu\text{m}$ e $50\mu\text{m}$ da superfície e são apresentados nas Figuras 5.16 e 5.17. Os resultados apresentam grande similaridade com os das amostras da condição A3. Observa-se, com o aumento da profundidade, a presença de fases cada vez mais pobres em nitrogênio: $\gamma' \Rightarrow \gamma_N \Rightarrow \gamma$, além de uma diminuição da quantidade de nitreto de cromo (CrN).

A Tabela 5.2 traz um resumo das fases identificadas por DRX para as amostras processadas a $630\text{ }^\circ\text{C}$ nos tempos de 1, 3 e 5 h em função das profundidades de análise. As fases identificadas em **negrito vermelho** correspondem às fases predominantes para cada condição estudada.

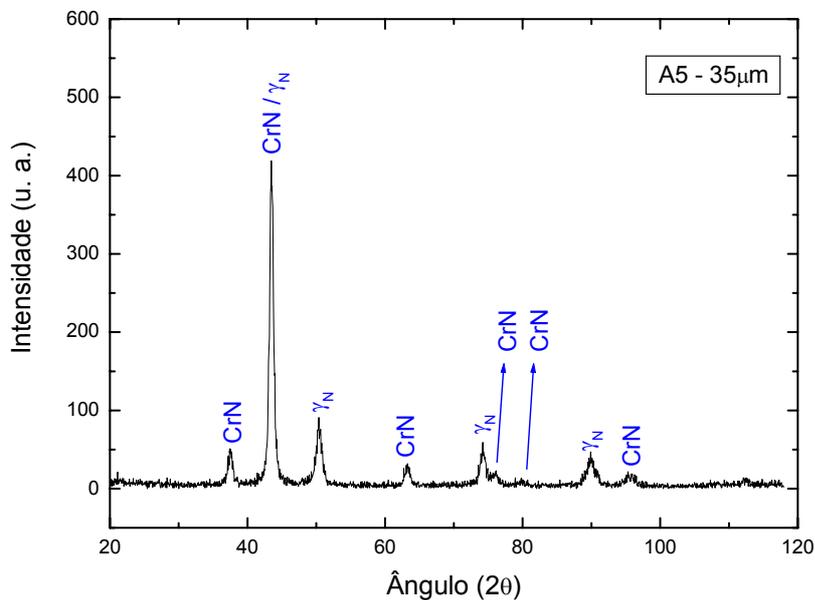


Figura 5.16: Difratoograma da condição A5 (região B).

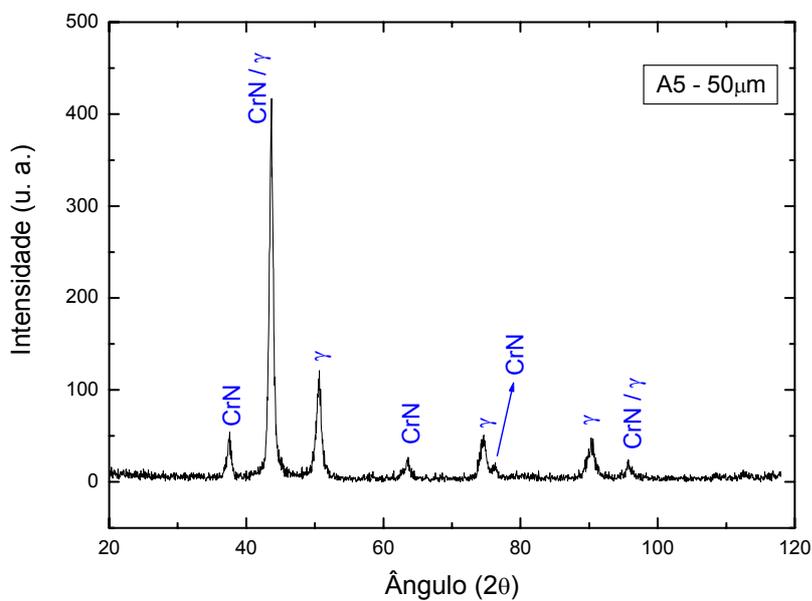


Figura 5.17: Difratoograma da condição A5 (região C).

Tabela 5.2: Fases identificadas por DRX na nitretação a 630 °C.

Condição	Região / Profundidade (μm)	Fases
A1	Região A / Superfície	CrN, γ_{N}
A1	Região B / 25	CrN, γ_{N}
A3	Região A / Superfície	CrN, γ^{p}
A3	Região B / 35	CrN, γ_{N}
A3	Região C / 50	CrN, γ
A5	Região A / Superfície	CrN, γ_{N} , γ^{p}
A5	Região B / 35	CrN, γ_{N}
A5	Região C / 50	CrN, γ

O estudo da Tabela 5.2, juntamente com os difratogramas obtidos, permite resumir as principais observações referentes ao efeito do tempo de nitretação para a temperatura de 630 °C, ou seja:

- O aumento do tempo propicia a formação superficial de nitretos de ferro mais ricos em nitrogênio;
- A quantidade superficial do nitreto de cromo (CrN) não tem alterações significativas com o aumento do tempo.

A evolução do diâmetro médio de grão para os tempos estudados é apresentada na Tabela 5.3. Como esperado, o aumento do diâmetro médio de grão é crescente com o aumento do tempo de nitretação.

Tabela 5.3: Diâmetro médio de grão vs Tempo de nitretação a 630 °C.

Tempo (h)	Diâmetro (μm)
1	$8,3 \pm 0,1$
3	$8,7 \pm 0,2$
5	$8,9 \pm 0,1$

5.2.1.2 – Evolução da camada nitretada

A espessura média das camadas nitretadas a 630 °C é apresentada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Espessura da camada nitretada a 630 °C vs Tempo de nitretação.

Tempo (h)	Espessura (μm)
1	40 ± 3
3	50 ± 2
5	52 ± 4

Conforme já discutido, a camada nitretada apresenta apenas a porção referente à camada de compostos, não sendo identificada camada de difusão.

O crescimento da camada composta ocorre de maneira muito rápida no início do processo, tendendo a estacionar depois de determinado período, ver Figura 5.18. Na nitretação por plasma, devido à rápida formação dos nitretos na superfície e subsequente transformação para nitretos mais estáveis e mais pobres em nitrogênio, tem-se logo no início do processo a formação de um elevado gradiente de concentração de nitrogênio. À medida que a camada de compostos evolui, a concentração relativa de Fe na superfície diminui, tendo como consequência uma redução no gradiente de nitrogênio levando a desaceleração do crescimento da camada. Pela observação da segunda lei de Fick, a qual relaciona a variação da concentração com o tempo, expressa pela equação (2.7 b) da seção 2.5.1, é fácil perceber que os estágios finais de homogeneização são lentos. A velocidade diminui com a diminuição do gradiente de concentração. Outra explicação para a desaceleração do crescimento da camada é a variação do coeficiente de difusão do nitrogênio devido à formação dos compostos na camada.

As medidas de espessura da camada de compostos em função do tempo de nitretação permitem concluir que o crescimento não é regido por um processo difusional simples para a temperatura de 630 °C, ver Figura 5.19. Para um processo meramente difusional o crescimento da camada é proporcional à raiz quadrada do tempo, conforme descreve o trabalho de Liang e colaboradores (2006). Para a temperatura de 630 °C observa-se que não existe uma proporcionalidade entre a espessura de camada e a raiz

quadrada do tempo, indicando um processo não difusivo. Uma tentativa de linearização indica um coeficiente de correlação linear baixo ($R^2 = 0,8584$).

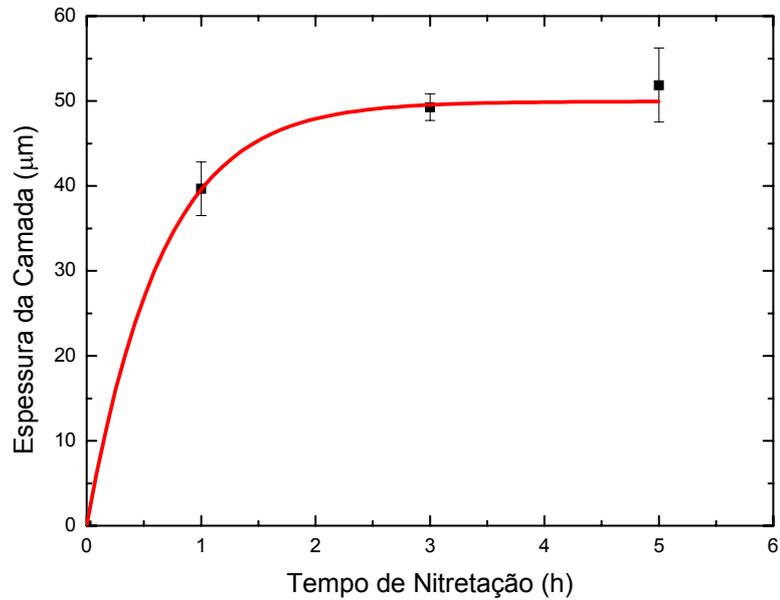


Figura 5.18: Espessura da camada composta. Efeito do tempo a 630 °C.

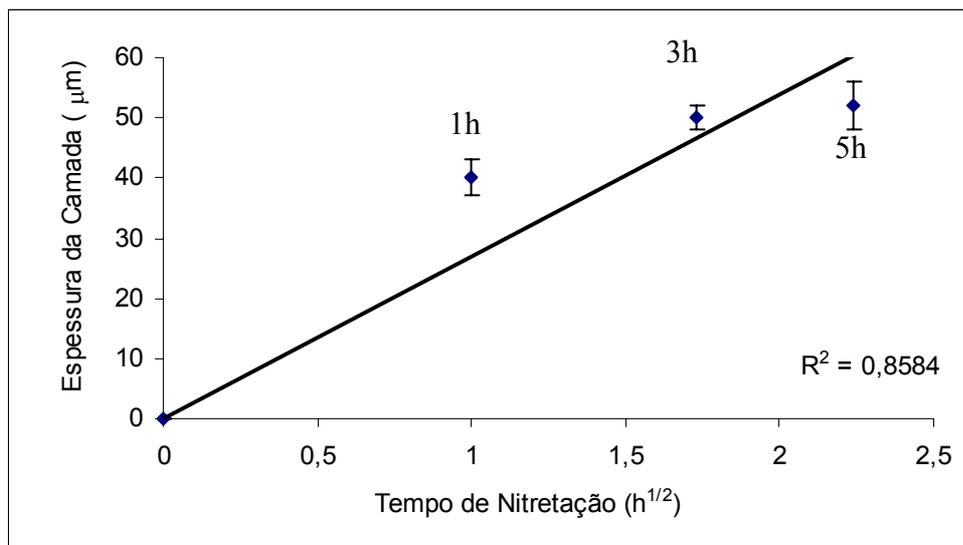


Figura 5.19: Espessura da camada composta vs (Tempo de nitretação)^{1/2} a 630 °C.

5.2.1.3 – Variação de massa

A variação de massa, assim como o crescimento da camada, é rápida no início do processo tendendo a estacionar depois de determinado período, ver Figura 5.20. Este comportamento pode ser justificado de maneira similar ao já explicado para o crescimento da camada.

Considerando-se o ganho de massa como sendo relativo ao nitrogênio incorporado no processo e levando-se em consideração a espessura de camada com uma distribuição homogênea na mesma, avaliou-se, de modo qualitativo, o teor de nitrogênio para a camada nitretada para os três tempos de processamento. Esta análise indicou que a concentração cresce de 1h para 3 h, o que justifica a transformação discutida na DRX ($\gamma_N \Rightarrow \gamma'$) a partir do que estabiliza, não tendo alteração significativa para 5 h de processamento. As demais análises efetuadas, tais como: micrografia e quantidade relativa de fases, também concordam com esta avaliação.

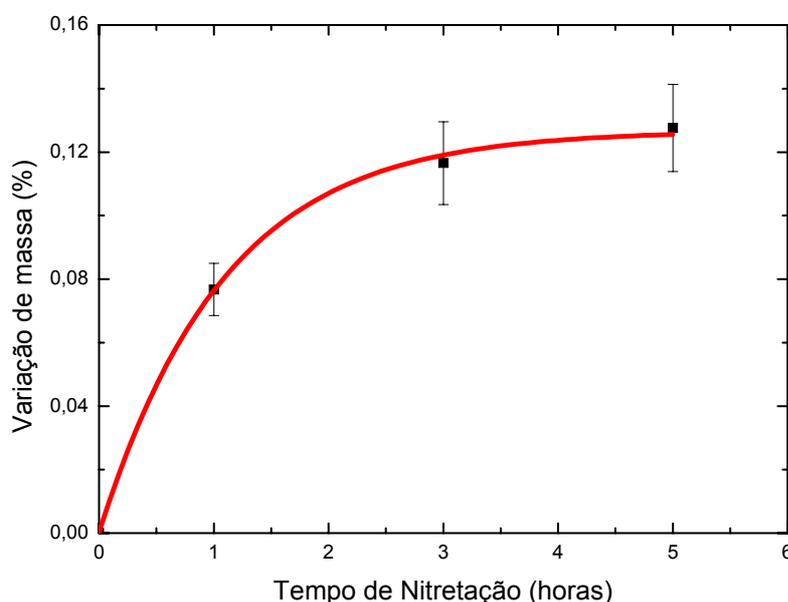


Figura 5.20: Variação percentual de massa. Efeito do tempo a 630 °C.

5.2.1.4 - Microdureza

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras em função da profundidade e são apresentadas na Figura 5.21. A análise do perfil de microdureza indica elevação nos valores desta variável para todas as condições de processamento,

sendo esta mais efetiva ao longo das camadas de compostos. Juntamente com este endurecimento observa-se, com o aumento do tempo de 1h para 3h de nitretação, ampliações nas profundidades de endurecimento, tendendo a estabilizar-se para tempos mais longos.

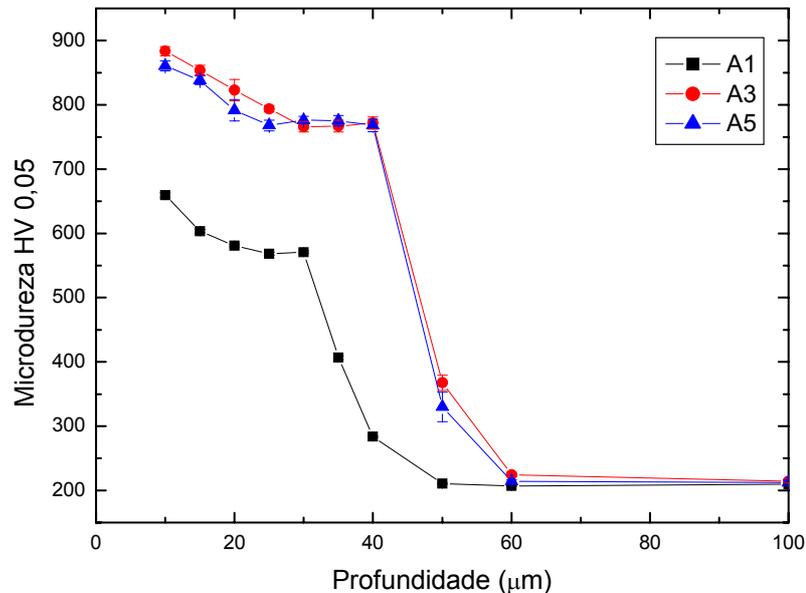


Figura 5.21: Perfil de microdureza Vickers. Efeito do tempo a 630 °C.

O acréscimo nos valores de microdureza está associado à concentração de nitrogênio na matriz e, conseqüentemente, às fases presentes e suas quantidades.

Os valores de microdureza encontrados para as condições A3 e A5 são bastante similares e podem, estatisticamente, serem considerados iguais. Estes resultados corroboram com os obtidos nas análises de: micrografia da camada, DRX, evolução da camada nitretada e variação de massa; permitindo concluir que a entrada de nitrogênio tende a estabilizar ao longo do tempo. Isto se deve, conforme já discutido, a formação superficial de uma camada de compostos compacta e densa.

5.2.2 – Nitretação a 750 °C

5.2.2.1 – Análise microestrutural e de fases

A Figura 5.22 apresenta o aspecto microestrutural da camada nitretada segundo a condição B1. Observa-se que a camada nitretada é constituída pelas camadas

composta (regiões A e B) e de difusão (região C). A camada composta mostra variações em função de sua profundidade. É possível identificar dois aspectos distintos: o primeiro vai da superfície até aproximadamente 25 μm (região A) e o segundo até o final da referida camada (região B). A camada de difusão é caracterizada pelo ataque intergranular em contorno de grão, evidenciando a precipitação de fases ricas em cromo nesta região (região C).

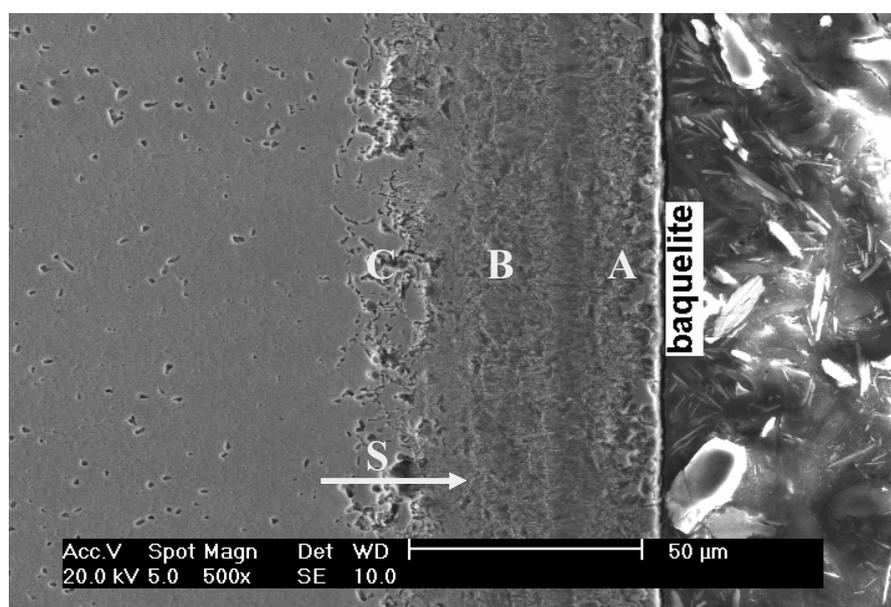


Figura 5.22: Micrografia da condição B1. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.
S indica a direção da superfície.

Segundo a análise por DRX as fases presentes na superfície da amostra são o nitreto de cromo (CrN) e a austenita expandida (γ_{N}), conforme difratograma da Figura 5.23. Comparando-se estes resultados aos da Figura 5.2 (condição F) verifica-se que, embora não ocorram alterações nas posições angulares, os picos individuais de austenita estão ligeiramente alargados o que, conforme já discutido, indica a formação de uma solução sólida de nitrogênio na austenita, caracterizando a austenita expandida (γ_{N}). Uma maior ampliação para a região A, Figura 5.24, permite observar que a morfologia da camada nitretada, após ataque, apresenta superficialmente um aspecto compacto,

assim como o observado para a condição A3, juntamente com um poroso e irregular o qual, como já visto, é condizente com a morfologia da austenita expandida (γ_N).

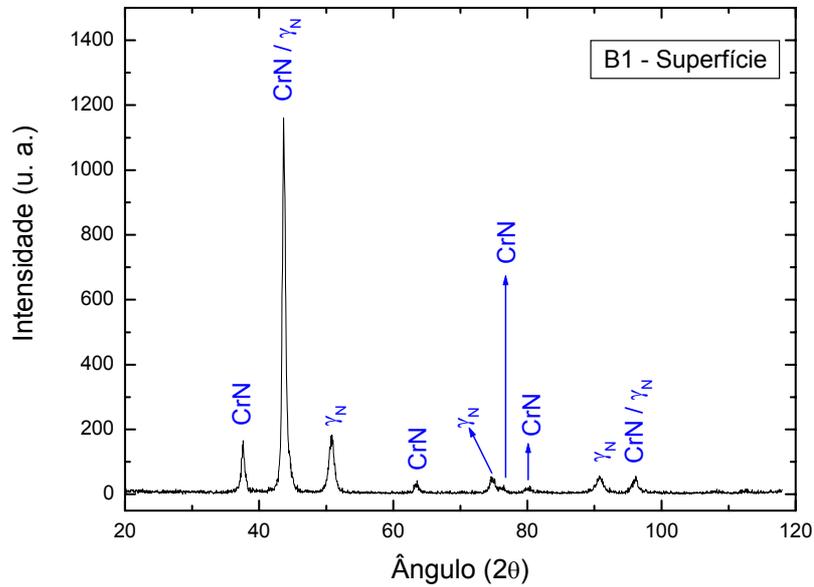


Figura 5.23: Difratograma da condição B1 (região A).

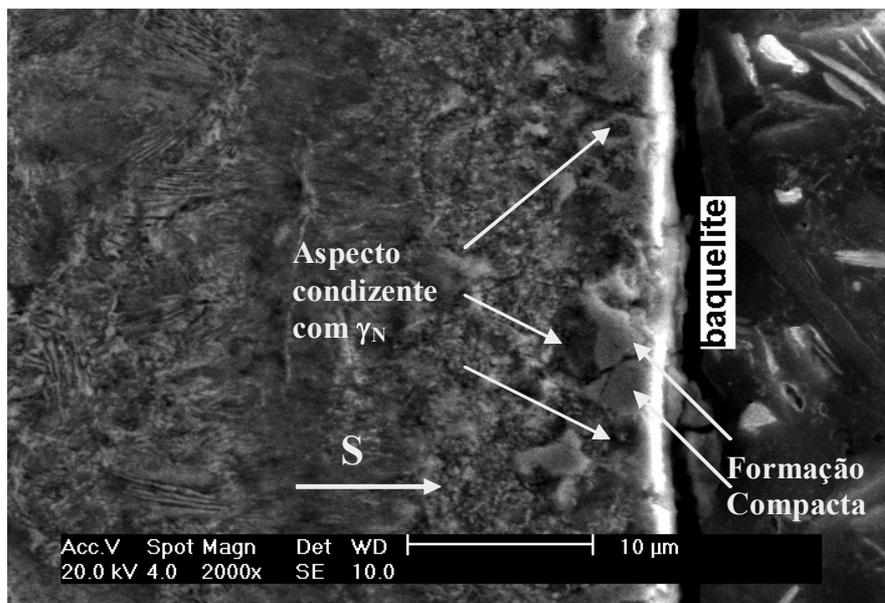


Figura 5.24: Micrografia da condição B1. Detalhe da região A. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Para o estudo da região B realizou-se a análise por DRX a uma profundidade de 33 μm da superfície. O difratograma obtido é apresentado na Figura 5.25.

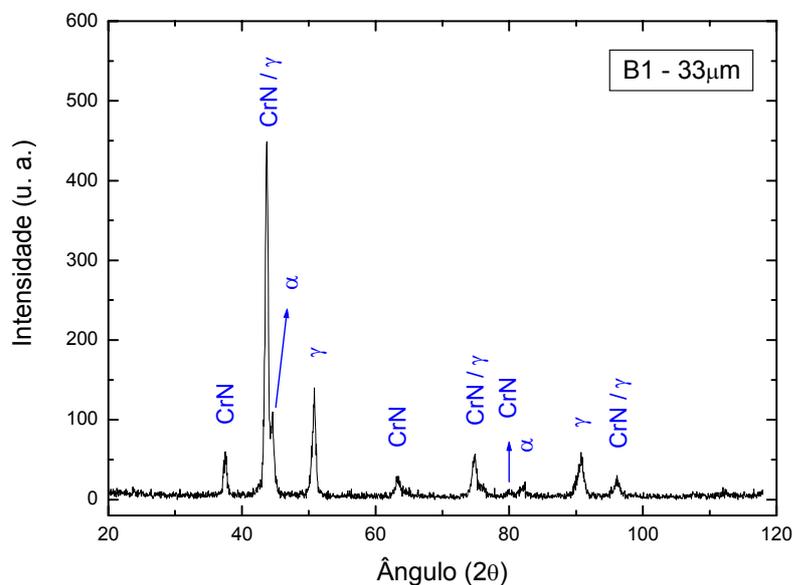


Figura 5.25: Difratograma da condição B1 (região B).

Observa-se no difratograma da Figura 5.25 que as fases presentes para a região B da camada nitretada segundo a condição B1 são: o nitreto de cromo (CrN), austenita (γ) e uma fase denominada α , cuja análise baseada no espectro indicou ser a fase α do sistema Fe-Ni. As posições angulares e a largura dos picos correspondentes à fase austenita (γ) guardam similaridade com a condição F, indicando não haver formação de solução sólida de nitrogênio. A comparação da intensidade dos picos da fase CrN em $2\theta = 37,54$ e $2\theta = 63,54$, obtidos das Figuras 5.23 e 5.25, permite verificar que a quantidade desta fase diminui ao longo da camada. Essas análises permitem verificar a existência do gradiente de nitrogênio ao longo da camada nitretada. A Figura 5.26 mostra que a região B da camada nitretada possui um aspecto característico. Este foi classificado como precipitação descontínua do nitreto de cromo, cuja morfologia guarda grande similaridade com a da perlita dos aços carbono. A precipitação descontínua de nitreto de cromo também foi identificada para condições anteriores (condição A1 e condição A3), porém observa-se que para a presente condição o aspecto é distinto, principalmente no tocante ao espaçamento interlamelar.

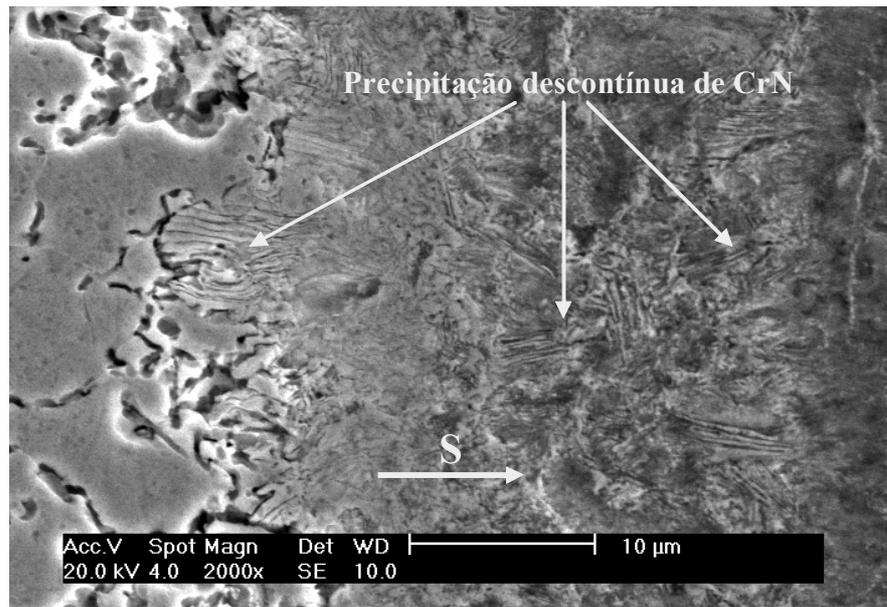


Figura 5.26: Precipitação descontínua ocorrida na condição B1. Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

O aumento do espaçamento interlamelar com o aumento da temperatura também foi relatado no trabalho de Machado (1999). Levantou-se a hipótese da formação do nitreto de cromo com morfologia lamelar estar ocorrendo durante o resfriamento e não durante a nitretação. Para esta situação existem duas possibilidades: na nitretação a concentração de nitrogênio atingiria valores abaixo do limite de solubilidade da liga para a temperatura de processamento e durante o resfriamento, como a solubilidade de nitrogênio na liga diminui, ocorreria a precipitação, ou ainda, ocorreria formação do nitreto de cromo na temperatura do plasma e, no resfriamento, haveria a mudança para a morfologia lamelar. Este estudo não foi realizado neste trabalho, entretanto, foi deixado como sugestão para trabalhos futuros.

Com respeito à da fase α (Fe-Ni) sua presença já foi relatada em outros trabalhos (GONTIJO *et al*, 2005; LIANG *et al*, 2001; COLLINS *et al*, 1995) e vem sendo associada à perda de cromo da matriz devido à precipitação do nitreto de cromo (CrN).

O empobrecimento de cromo na matriz devido à precipitação de CrN foi avaliado por análise de EDS próximo ao precipitado. O resultado da análise mostra uma região rica em Ni e pobre em Cr com composição química, considerando apenas os elementos principais: Fe, Cr e Ni, conforme Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Composição química da matriz localizada próxima a precipitação lamelar de CrN (condição B1 – região B)

Elemento	% em peso
Cr	3,48
Ni	19,65
Fe	Balanço

Desconsiderando-se o efeito da pequena quantidade de cromo existente, e observando-se o diagrama Fe-Ni da Figura 2.2 (pág. 29), verifica-se que para a composição correspondente a Tabela 5.5 existe a fase α para temperaturas de até aproximadamente 600 °C. Para temperaturas superiores tem-se uma região monofásica onde aparece a fase γ . O diagrama Fe-Ni apresentado na Figura 2.2 é válido para condições dentro do equilíbrio. O processamento a plasma não ocorre em condições de equilíbrio, logo, alterações como variações de temperatura correspondentes a mudanças de fase podem ser justificadas. Outra possibilidade para o surgimento da fase α é o fato da mesma poder ter ocorrido durante o resfriamento. Além disso, como o cromo é estabilizador da fase α , mesmo para a quantidade da Tabela 5.5, ele expande este campo em relação ao da Figura 2.2, o que contribuiria para a formação da fase α (Fe-Ni).

Outra análise efetuada de modo a dizimar dúvidas com respeito à identificação da fase α foi a avaliação da possibilidade da mesma ser a fase martensita (m). Esta possibilidade existe conforme discutido na secção 2.5.2.1, lembrando que o resfriamento foi efetuado com fluxo forçado na mistura. Fica ainda mais reforçada quando representa-se graficamente um ponto com a composição química apresentada na Tabela 5.5 sobre um diagrama do tipo Espy (Figura 2.9). Para a fase martensita (m), o difratograma é bastante característico e apresenta dois picos entre (2θ) 40° e 46° (MARCHEV *et al*, 1998). Conforme difratograma da Figura 5.25 esse fato não ocorre, descartando a possibilidade da fase m , ou seja, conclui-se que a fase identificada trata-se mesmo da fase α (Fe-Ni).

As análises anteriores permitem ainda verificar o efeito do nitrogênio em solução sólida na austenita. Verificou-se que a quantidade de CrN na superfície (região A) é maior do que na região B, entretanto não foram encontrados indícios da

fase α . Contudo sabe-se que o nitrogênio é um forte elemento gamagenio⁶ e desta forma maiores teores neste elemento tendem a estabilizar a fase gama conforme apresentado na equação 2.10.

Para a camada de difusão (região C) realizou-se um estudo por DRX a uma profundidade de 63 μm , cujo difratograma é apresentado na Figura 5.27. Embora a existência de fases ricas em Cr seja evidenciada pelo ataque intergranular existente nesta região, no difratograma foi observada apenas a presença da fase austenita (γ). Tal fato pode estar associado à pequena quantidade de fases precipitadas.

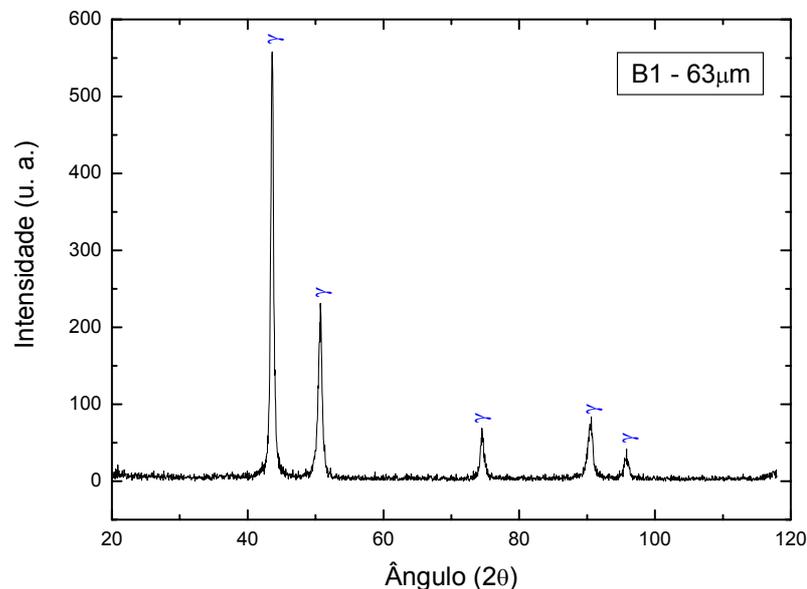


Figura 5.27: Difratograma da condição B1 (região C).

Para a condição B3 o aspecto microestrutural da camada nitretada é apresentado na Figura 5.28. Assim como para a condição B1 observa-se que a camada nitretada segundo a condição B3 é constituída pelas camadas composta (regiões A e B) e de difusão (região C). A camada composta mais uma vez mostra variações em função de sua profundidade, sendo possível a identificação de dois aspectos: o primeiro vai da superfície até aproximadamente 20 μm (região A) e o segundo até o final da referida

⁶ Elemento estabilizador da fase gama (γ).

camada (região B). A camada de difusão fica caracterizada pelo ataque intergranular, evidenciando a precipitação de fases ricas em cromo nesta região (região C).

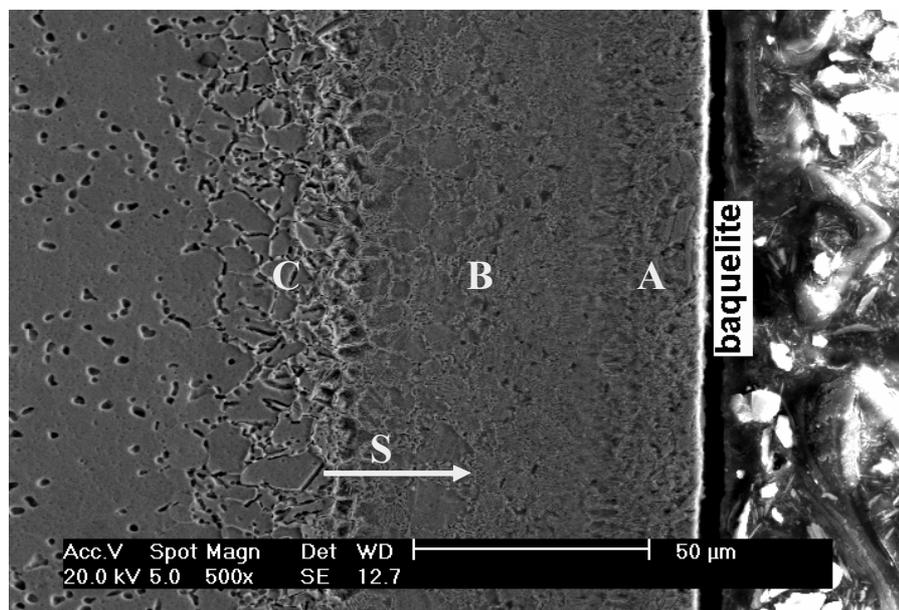


Figura 5.28: Micrografia da condição B3. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.
S indica a direção da superfície.

A análise por DRX realizada na superfície das amostras processadas segundo a condição B3 mostra que as fases presentes são o nitreto de cromo (CrN), a austenita (γ) e a fase α (Fe-Ni), conforme difratograma da Figura 5.29.

Assim como ocorrido entre as condições A3 e A5, onde a concentração superficial de nitrogênio diminuiu, o aumento do tempo da condição B1 para a condição B3 apresentou comportamento similar. Na primeira condição, obteve-se a formação da fase austenita expandida (γ_N), a qual não foi formada na condição subsequente dando lugar a fase austenita (γ). Uma análise da intensidade dos picos de CrN nos difratogramas das Figuras 5.23 e 5.29 ($2\theta = 37,54$ e $2\theta = 63,54$) também indica uma diminuição na quantidade relativa desta fase. Isto sugere novamente que a partir de certo tempo de nitretação o crescimento da camada ocorre, em parte, à custa do nitrogênio já incorporado superficialmente. Verifica-se também, com base nas Figuras

5.9 e 5.24, que este comportamento parece ocorrer após a formação de uma camada compacta sobre superfície da amostra, tornando o processo predominantemente térmico.

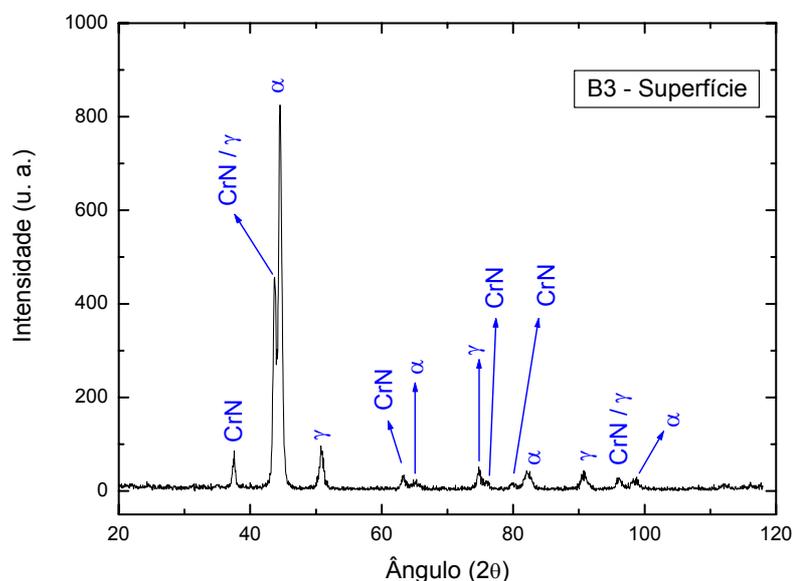


Figura 5.29: Difratograma da condição B3 (região A).

O aparecimento da fase α (Fe-Ni) novamente é associado a uma matriz empobrecida em cromo e nitrogênio como consequência da precipitação do nitreto de cromo (CrN).

No estudo da região B, realizou-se a análise por DRX a uma profundidade de 49 μm da superfície. O difratograma obtido é apresentado na Figura 5.30. As fases presentes na região B da camada nitretada, segundo a condição B3, são as mesmas da superfície, ou seja: nitreto de cromo (CrN), austenita (γ) e fase α (Fe-Ni). Porém, procedendo-se uma análise qualitativa baseada na intensidade dos picos em $2\theta = 44,64$, $2\theta = 64,98$, $2\theta = 82,28$ e $2\theta = 98,87$ para a fase α , verifica-se que a quantidade relativa desta fase diminui. O mesmo ocorre para o nitreto de cromo (CrN), cuja diminuição de quantidade está associada a menor concentração de nitrogênio presente em maiores profundidades.

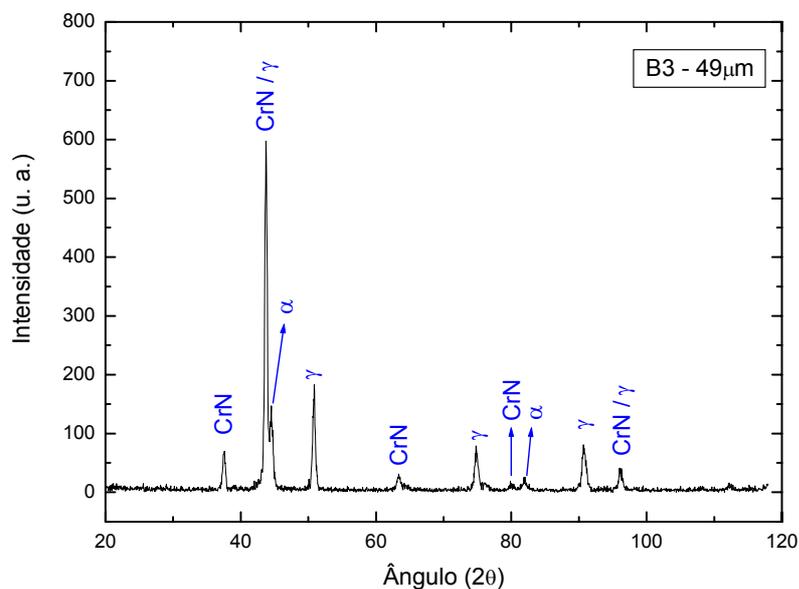


Figura 5.30: Difratograma da condição B3 (região B).

A redução na quantidade da fase α parece estar relacionada com a modificação da forma de precipitação do nitreto de cromo (CrN). Segundo observa-se na Figura 5.31, para maiores profundidades de camada, ocorre uma alteração na morfologia de precipitação do nitreto de cromo (CrN), passando da precipitação descontínua (forma lamelar) para outro aspecto morfológico. Este segundo aspecto também foi observado no trabalho de Machado (1999) e definido como precipitação contínua de nitreto de cromo (CrN), discutida na secção 2.6.2.1. Ainda segundo Machado (1999), a precipitação contínua causa uma menor depreciação em cromo na matriz quando comparada à precipitação descontínua. Lembrando que o aparecimento da fase α (Fe-Ni) é associado ao empobrecimento de cromo da matriz, isto justifica a menor formação desta fase para a profundidade estudada.

De modo a verificar o empobrecimento de cromo na matriz devido à precipitação contínua de CrN, foi realizada uma medida por EDS localizada próxima a este precipitado. A Tabela 5.6 apresenta os valores obtidos levando-se em conta apenas os elementos Fe, Cr e Ni.

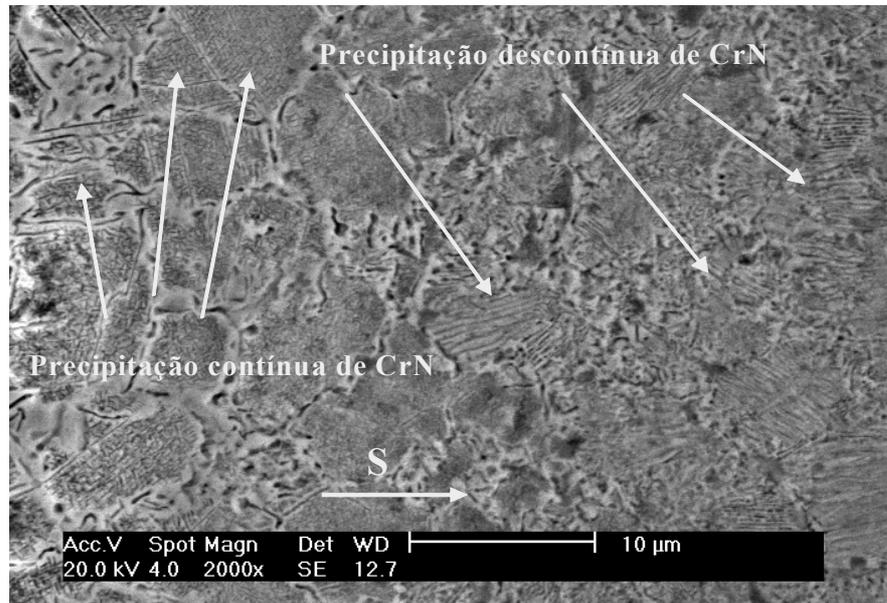


Figura 5.31: Variações morfológicas na precipitação de CrN ocorridas na condição B3. Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Tabela 5.6: Composição química da matriz localizada próxima a precipitação contínua de CrN (condição B3 – região B)

Elemento	% em peso
Cr	10,80
Ni	18,02
Fe	Balanço

Outra observação constante do trabalho de Machado (1999) é o fato de a precipitação descontínua ocorrer em regiões mais ricas em nitrogênio e a precipitação contínua em regiões mais pobres. Esta afirmação é condizente com a existência de um perfil de nitrogênio que decai para maiores profundidades de camada.

De modo a possibilitar um estudo do aspecto morfológico da precipitação contínua do nitreto de cromo (CrN), foi realizada uma análise com maior ampliação sobre a porção da região B na qual ocorreu tal precipitação (Figura 5.32). Verifica-se que a precipitação contínua de nitretos de cromo apresenta morfologia de agulhas que formam ângulos de aproximadamente 60° entre si.

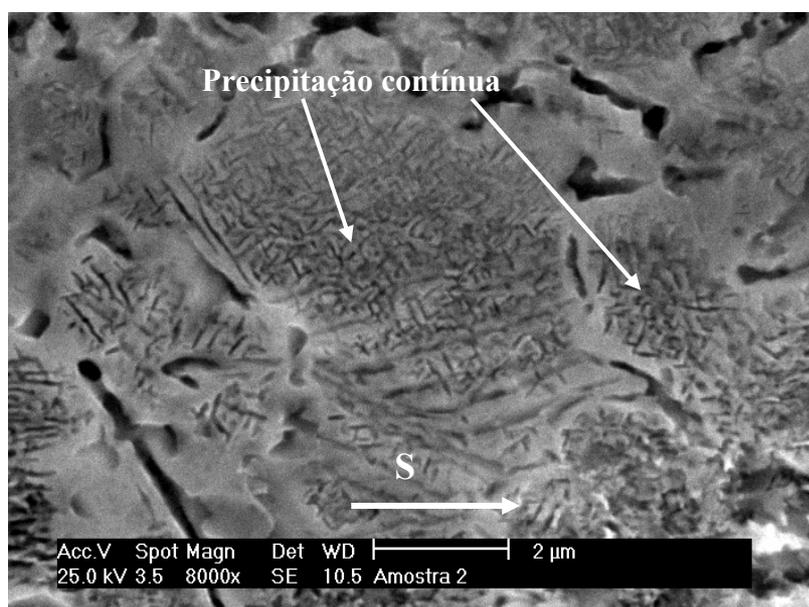


Figura 5.32: Precipitação contínua de CrN ocorrida na condição B3. Detalhe da precipitação contínua - região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Para o estudo correspondente à região C da camada nitretada segundo a condição B3, realizou-se a análise de DRX a uma profundidade de $90\ \mu\text{m}$ (Figura 5.33). Assim como aconteceu para a condição B1, novamente a existência de fases ricas em Cr é evidenciada pelo ataque intergranular existente nesta região, porém, no difratograma foi observada apenas a presença da fase austenita (γ). Esta observação deve novamente estar associada à pequena quantidade de fases precipitadas.

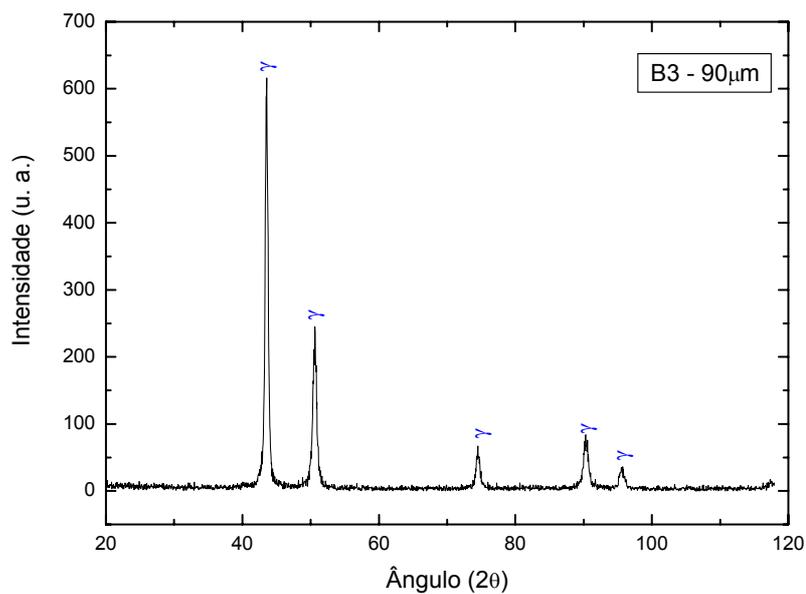


Figura 5.33: Difratograma da condição B3 (região C).

A nitretação realizada segundo a condição B5 produz um aspecto microestrutural de camada nitretada conforme Figura 5.34.

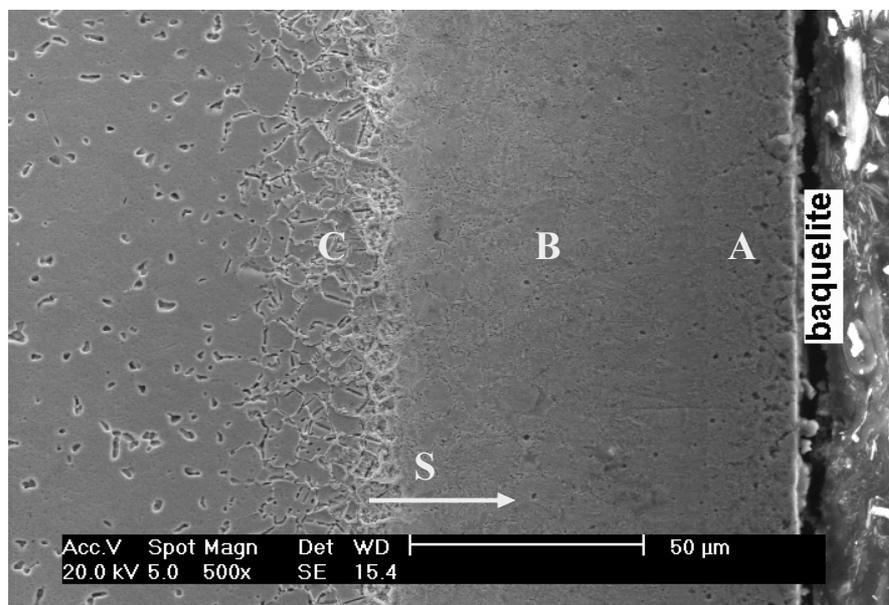


Figura 5.34: Micrografia da condição B5. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.

S indica a direção da superfície.

Assim como para as demais condições de processamento realizadas a 750 °C, observa-se que a camada nitretada segundo a condição B5 é constituída pelas camadas composta (regiões A e B) e de difusão (região C). A camada composta novamente mostra variações em função de sua profundidade. É possível identificar dois aspectos distintos: o primeiro vai da superfície até aproximadamente 20 μm (região A) e o segundo até o final da referida camada (região B). A camada de difusão é caracterizada pelo ataque intergranular em contorno de grão, evidenciando a precipitação de fases ricas em cromo nesta região (região C).

As fases identificadas na superfície da amostra por análise de DRX foram: nitreto de cromo (CrN), austenita (γ) e fase α (Fe-Ni), conforme difratograma da Figura 5.35.

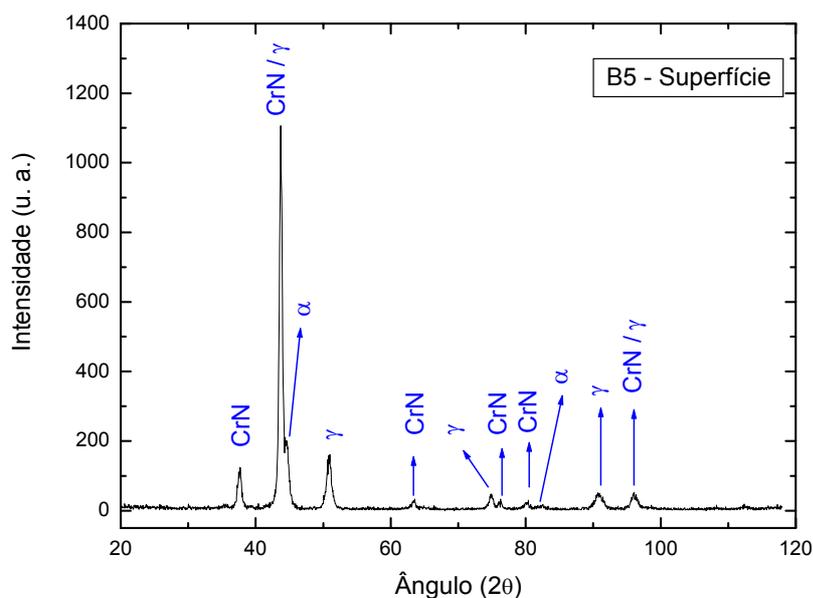


Figura 5.35: Difratograma da condição B5 (região A).

Ao contrário do que aconteceu entre a condição B1 e condição B3, onde o aumento do tempo promoveu uma diminuição do teor superficial de nitrogênio, o aumento do tempo da condição B3 para a condição B5 parece ter causado novamente a elevação deste teor. Isto pode ser avaliado observando-se os difratogramas das Figuras 5.29 e 5.35. Verifica-se que, embora não ocorram alterações nas posições angulares dos picos da fase γ , os mesmos aparecem ligeiramente mais alargados no difratograma

correspondente a condição B5, no entanto não foram identificados como γ_N . A comparação da intensidade dos picos da fase CrN, em $2\theta = 37,54$ e $2\theta = 63,54$, obtidos das Figuras 5.29 e 5.35, permite verificar que a quantidade desta fase é ligeiramente maior para a condição B5, o que mais uma vez indica aumento no teor de nitrogênio.

O aparecimento da fase α (Fe-Ni) novamente é associado ao empobrecimento de cromo da matriz devido à precipitação do nitreto de cromo (CrN). Para a condição em estudo (condição B5) percebe-se que a quantidade da fase α é muito pequena quando comparada a da condição anterior, ou seja, condição B3. Tal fato deve-se a maior quantidade de nitrogênio em solução sólida na presente condição avaliada.

Para o estudo da região B realizou-se a análise por DRX a uma profundidade de $63 \mu\text{m}$ da superfície. O difratograma correspondente é apresentado na Figura 5.36.

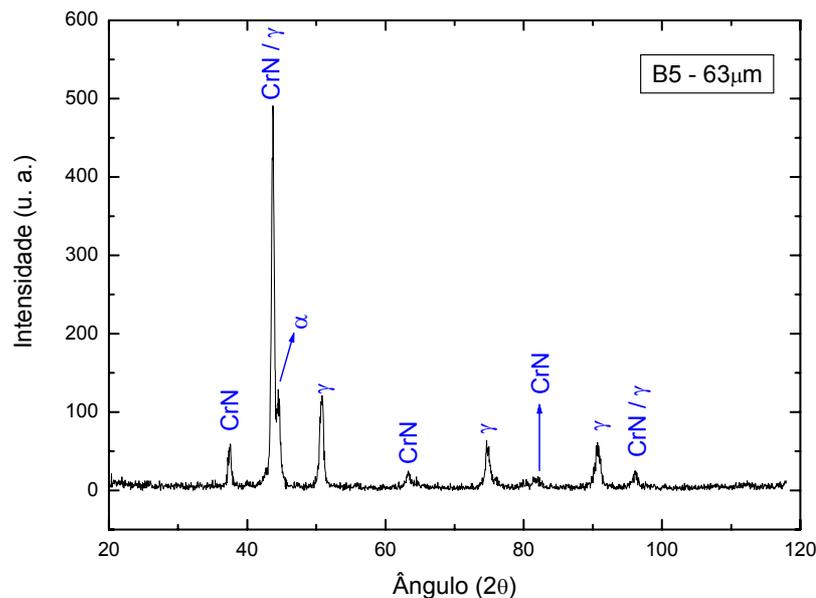


Figura 5.36: Difratograma da condição B5 (região B).

A observação do difratograma da Figura 5.36 permite identificar que as fases presentes na segunda morfologia da camada nitretada segundo a condição B5 são as mesmas da superfície, ou seja: nitreto de cromo (CrN), austenita (γ) e fase α (Fe-Ni). No entanto é possível verificar que os picos correspondentes à fase γ apresentam-se mais delgados, indicando uma menor saturação de nitrogênio. A avaliação da relação de intensidade dos picos das fases γ / CrN indica também uma menor quantidade da fase

CrN na profundidade de 63 μm quando comparado à superfície. Estas observações permitem concluir que existe um gradiente de nitrogênio que decai à medida que se aumenta a profundidade em relação à superfície.

Na profundidade de 63 μm a quantidade da fase α (Fe-Ni) parece diminuir, pois não é mais percebido o pico correspondente à posição $2\theta = 82,28$. Como o teor de nitrogênio nesta profundidade é menor, tal observação parece não ser lógica. A justificativa para este fato, assim como discutido para a condição B3, parece estar relacionada com a variação da precipitação de nitreto de cromo (CrN) presente na região B da camada nitretada. Conforme observa-se na Figura 5.37, a precipitação inicial de CrN corresponde a precipitação descontínua. Porém, para maiores profundidades, novamente tem-se o aparecimento da precipitação contínua de CrN (Figura 5.38). Conforme já apresentado, a precipitação contínua causa uma menor depreciação em Cr na matriz do que a precipitação descontínua (MACHADO, 1999). Como a análise por DRX foi realizada em uma profundidade onde coexistem estes dois tipos de precipitação, isto é o que justifica a menor formação de α (Fe-Ni) para a maior profundidade.

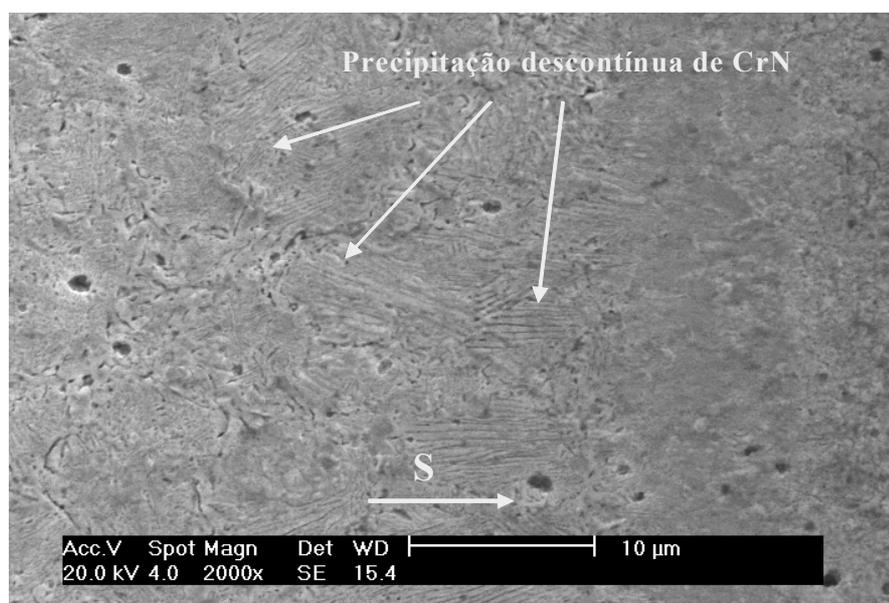


Figura 5.37: Precipitação descontínua de CrN ocorrida na condição B5. Início da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

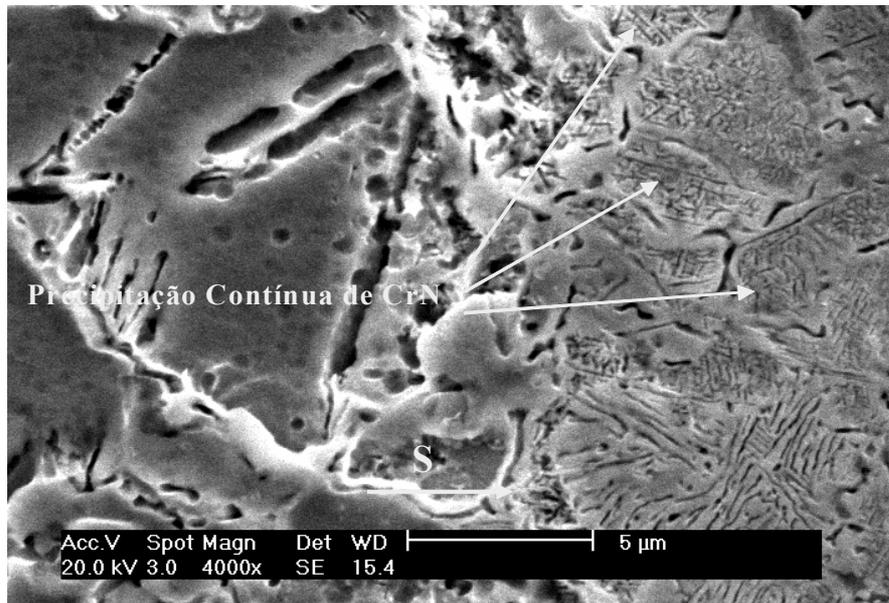


Figura 5.38: Precipitação contínua de CrN ocorrida na condição B5. Final da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Na Figura 5.38 verifica-se novamente que a precipitação contínua de nitretos de cromo apresenta morfologia de agulhas formando ângulos de aproximadamente 60° entre si.

Para o estudo da região C da camada nitretada segundo a condição B5, porção correspondente à camada de difusão, realizou-se a análise de DRX a uma profundidade de 100 µm (Figura 5.39). Nesta análise foi observada apenas a presença da fase austenita (γ), porém, a existência de fases ricas em Cr fica evidenciada pelo ataque intergranular existente nesta região. Este resultado deve, assim como os anteriores, estar associado à pequena quantidade de fases precipitadas.

A Tabela 5.7 resume as fases identificadas por DRX para as amostras nitretadas a 750 °C durante 1, 3 e 5 h em função das profundidades de análise. As fases identificadas em **negrito vermelho** correspondem às fases predominantes para cada condição estudada.

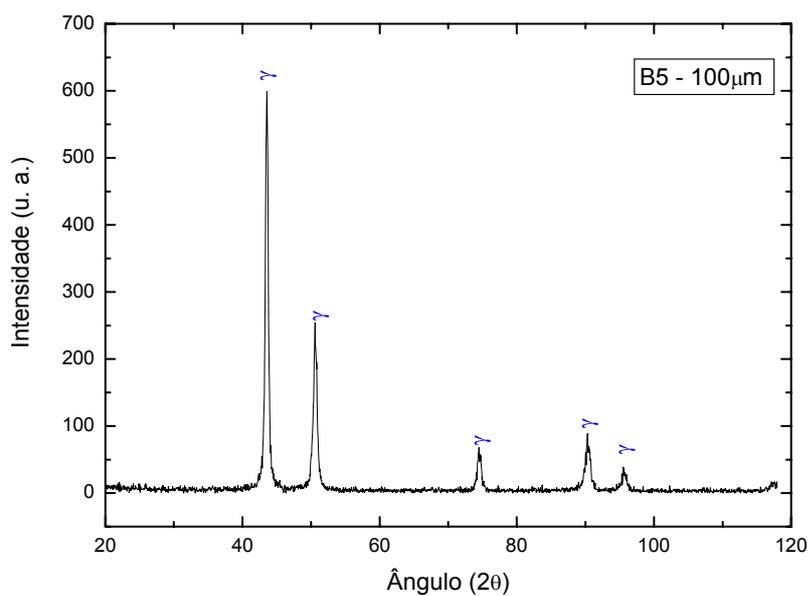


Figura 5.39: Difratograma da condição B5 (região C).

Tabela 5.7: Fases identificadas por DRX na nitretação a 750 °C.

Condição	Região / Profundidade (μm)	Fases
B1	Região A / Superfície	CrN, γ_N
B1	Região B / 33	CrN, γ, α
B1	Região C / 63	γ
B3	Região A / Superfície	CrN, γ , α
B3	Região B / 49	CrN, γ, α
B3	Região C / 90	γ
B5	Região A / Superfície	CrN, γ, α
B5	Região B / 63	CrN, γ, α
B5	Região C / 100	γ

A evolução do diâmetro médio de grão para os tempos estudados é apresentada na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Diâmetro médio de grão vs Tempo de nitretação a 750 °C.

Tempo (h)	Diâmetro (μm)
1	$10,6 \pm 0,7$
3	$12,2 \pm 0,8$
5	$15,0 \pm 1,0$

Novamente se observa que o aumento do diâmetro médio de grão é crescente com o aumento do tempo de nitretação.

5.2.2.2 – Evolução da camada nitretada

Para as amostras nitretadas a 750 °C durante 1, 3 e 5 h, a camada nitretada é formada pela camada de compostos e camada de difusão. As espessuras médias das camadas nitretadas a 750 °C são apresentadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Espessura da camada nitretada a 750 °C vs Tempo de nitretação.

Tempo (h)	Composta (μm)	Difusão (μm)	Nitretada (composta + difusão) (μm)
1	53 ± 3	15 ± 2	68 ± 5
3	78 ± 2	24 ± 1	102 ± 3
5	89 ± 1	35 ± 1	124 ± 2

Diferente do ocorrido na temperatura de 630 °C, o crescimento da camada composta a 750 °C ocorre de maneira muito rápida no início do processo, diminuindo a taxa de crescimento depois de determinado período, entretanto, sem tendência a estacionar o crescimento, ver Figura 5.40. Esta característica pode ser atribuída ao fato da superfície da amostra não ficar totalmente recoberta por nitretos com o decorrer do tempo. Para as amostras processadas a 630 °C, com 3 h de processamento, a superfície

apresentou-se totalmente recobertas por CrN e γ' - Fe₄N (ver Figura 5.10), o que, conforme já discutido, leva o processo a ser predominantemente térmico. Já para as amostras processadas a 750 °C, mesmo com a formação do CrN, a superfície mantém quantidades de fase γ' e γ (ver Figuras 5.23, 5.29 e 5.35).

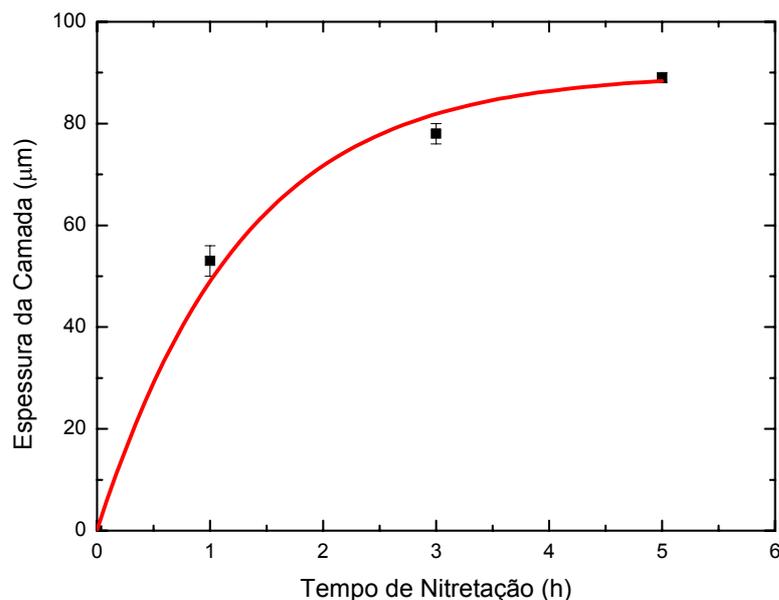


Figura 5.40: Espessura da camada composta. Efeito do tempo a 750 °C.

As medidas de espessura da camada de compostos em função do tempo de nitretação permitem concluir que o crescimento é regido por um processo difusional simples para a temperatura de 750 °C, ver Figura 5.41. A linearização indica um coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,9653.

O crescimento difusivo da camada de compostos, proporcional à raiz quadrada do tempo, contradiz o observado por outros autores (STRYDOM *et al*, 1988; METIN & INAL, 1987). A justificativa para este comportamento parece estar associada à temperatura de tratamento. As temperaturas usuais encontradas nos trabalhos publicados referentes à nitretação variam de 375 °C até temperaturas da ordem de 570 °C (MENTHE & RIE, 1999; MENTHE *et al*, 2000; KARAKAN *et al*, 2003; ATAÍDE *et al*, 2003; USTA *et al*, 2004; SOUZA *et al*, 2004; FOSSATI *et al*, 2006; BORGIOLI *et*

al, 2005). No presente trabalho verificou-se também o crescimento não difusivo da camada de compostos para a temperatura de 630 °C.

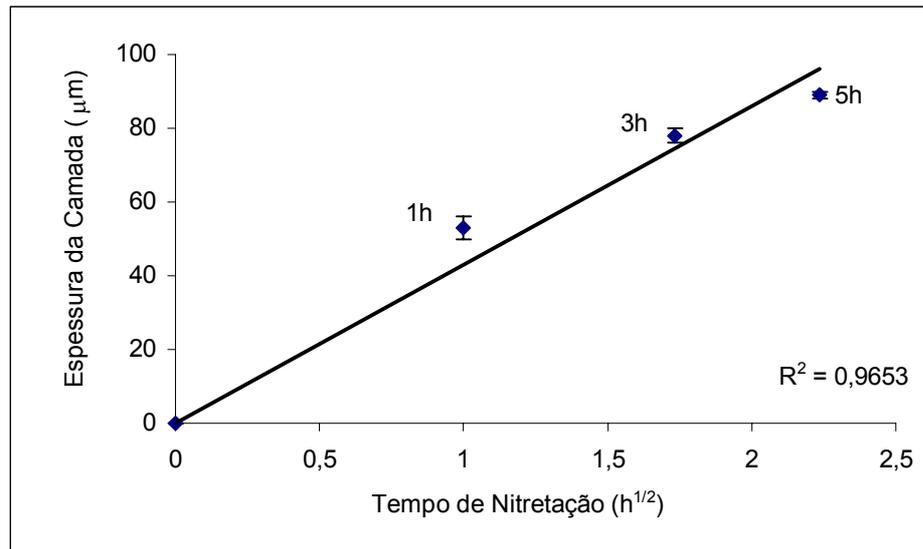


Figura 5.41: Espessura da camada composta vs (Tempo de nitretação)^{1/2} a 750 °C.

A utilização de temperaturas mais altas de nitretação (750 °C e 870 °C) tem como efeito a modificação de duas variáveis envolvidas no processo: o aumento da solubilidade de nitrogênio na liga (ver Figura 5.81) e o aumento do coeficiente de difusão. Esta alteração propicia que o nitrogênio difunda de uma forma mais rápida para o substrato, tendo como consequência a não formação de uma camada composta compacta e densa de nitretos. Para as temperaturas usuais de processamento a plasma (360 a 580 °C) tanto a solubilidade do nitrogênio na liga quanto o coeficiente de difusão do nitrogênio são mais baixos e, rapidamente, uma camada de nitretos (camada de compostos) é formada. Esta camada funciona como uma barreira que impede o crescimento contínuo da camada composta. Como para temperaturas mais elevadas não ocorre formação desta camada, o nitrogênio mantém sua condição de entrada na amostra, propiciando assim o crescimento difusivo da camada. Outra diferença entre processamentos realizados com temperaturas diversas diz respeito à estabilidade das fases formadas. Os nitretos de Fe são estáveis até aproximadamente 650 °C (ver Figura 3.8), ou seja, acima desta temperatura sua formação não é esperada. Lembrando que com o crescimento da camada não se pode mais considerar a difusão do nitrogênio no

Fe - γ , mas sim na nova fase formada, para diferentes composições de camadas é esperado um comportamento distinto com respeito à difusão. Logicamente, quanto mais densa for esta camada, ou seja, maior a quantidade de nitretos, menor será a difusão e conseqüentemente menor o crescimento da camada. Este fato também justifica o crescimento não proporcional à raiz quadrada do tempo para processamentos realizados em temperaturas mais baixas.

A camada de difusão, como o próprio nome diz, obedece às leis da difusão e vai aumentando com o tempo de nitretação. Primeiramente o crescimento se dá de maneira acelerada, pois tem-se um elevado gradiente de concentração de nitrogênio entre a camada composta e a matriz. Com o decorrer do tempo, o gradiente torna-se mais ameno e aumentam as distâncias a serem percorridas pelo nitrogênio na difusão e, conseqüentemente, o crescimento da camada de difusão se torna mais lento. O estudo da Figura 5.42 confirma o crescimento difusivo da camada de difusão. A linearização indica um coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,9908.

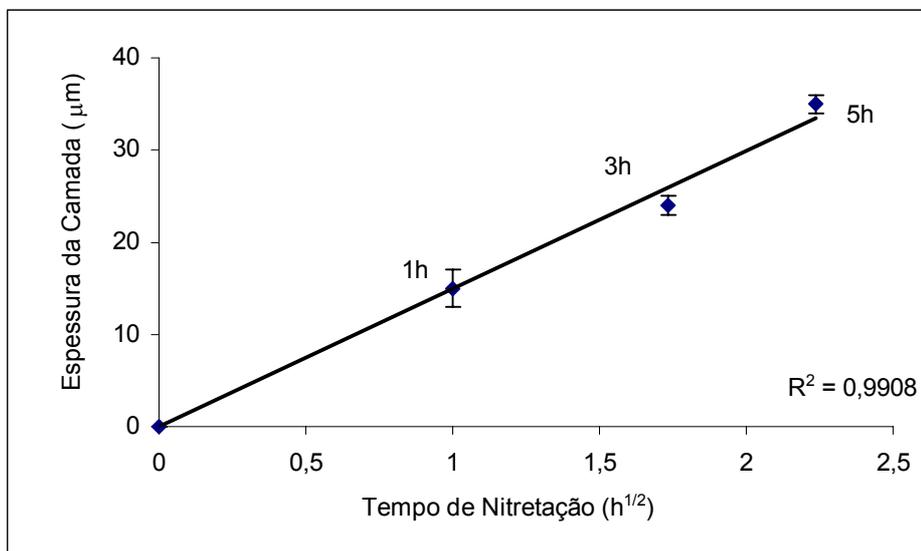


Figura 5.42: Espessura da camada de difusão vs (Tempo de nitretação)^{1/2} a 750 °C.

Como as duas regiões da camada nitretada (camada de compostos e camada de difusão) mostraram crescimento difusivo, avaliou-se também o crescimento da camada nitretada como um todo. Este estudo é apresentado na Figura 5.43, onde confirmou-se que para a temperatura de 750 °C o crescimento da camada nitretada é proporcional a

raiz quadrada do tempo. O coeficiente de correlação linear (R^2) encontrado foi de 0,9847.

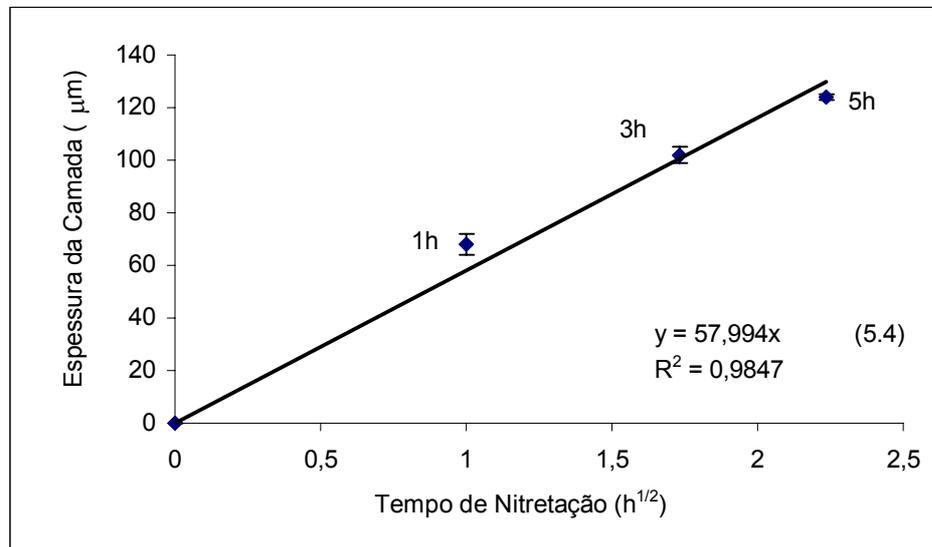


Figura 5.43: Espessura da camada nitretada vs (Tempo de nitretação)^{1/2} a 750 °C.

A equação da reta obtida na Figura 5.43 (equação 5.4) é similar à equação 2.8 apresentada no capítulo 2.

$$y = 57,994 x \quad (5.4)$$

onde:

- y = espessura da camada (μm);
- x = (tempo)^{1/2} (h).

A partir da equação 5.4 é possível obter uma estimativa para o coeficiente de difusão (D) associado à liga empregada (aço ISO 5832-1) e a temperatura utilizada (750 °C). O valor encontrado é:

$$(D)_{750^\circ\text{C}} \approx 9,34 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$$

Segundo Kindlimann & Ansell (1970), o coeficiente de difusão para aço inoxidável com 18% Cr (mesmo teor do aço ISO 5832-1) na faixa de 985 até 1210 °C

está compreendido entre 2×10^{-12} e $6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}$. Portanto o valor obtido parece coerente. O valor está abaixo da faixa indicada, porém foi obtido para uma temperatura também menor do que a utilizada por aqueles autores. O valor calculado também é concordante com os apresentados nas Tabelas 2.5 (para fase γ) e 2.6 (para as ligas com 2% Mo).

5.2.2.3 – Variação de massa

A variação de massa para as amostras nitretadas a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ é rápida no início do processo tendo sua taxa de crescimento diminuída depois de determinado período, ver Figura 5.44. Este comportamento pode ser justificado de modo similar ao do crescimento da camada nitretada.

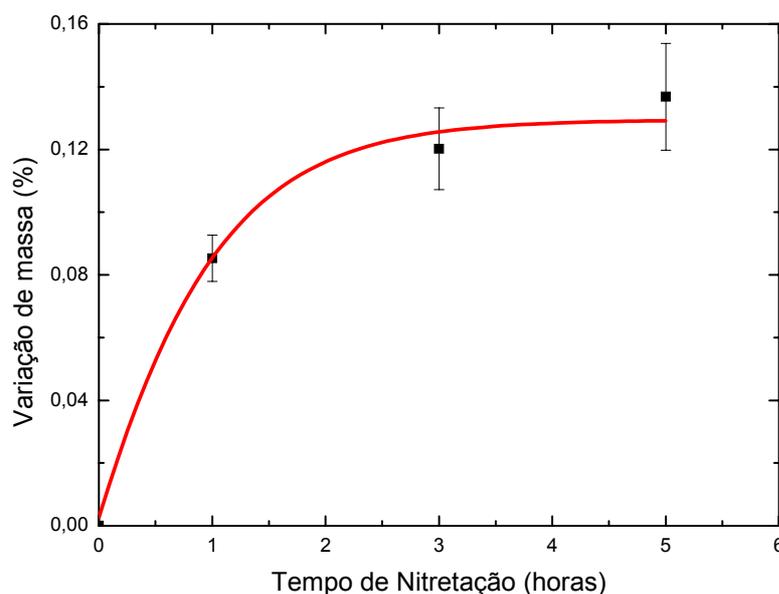


Figura 5.44: Variação percentual de massa. Efeito do tempo a $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

A avaliação qualitativa do teor de nitrogênio para a camada nitretada, levando-se em consideração o ganho de massa e a espessura de camada, indica um decréscimo na concentração com o aumento do tempo de 1 h para 3 h de nitretação, o que justifica

as alterações observadas na análise de DRX (transformação $\gamma_N \Rightarrow \gamma$). Com o aumento do tempo de 3h para 5 h, o teor de nitrogênio não tem alterações significativas. Estes resultados corroboram com os apresentados na análise de fases por DRX, bem como para as análises de morfologia e quantidade relativa de fases.

5.2.2.4 - Microdureza

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras em função da profundidade de camada nitretada e são apresentadas na Figura 5.45.

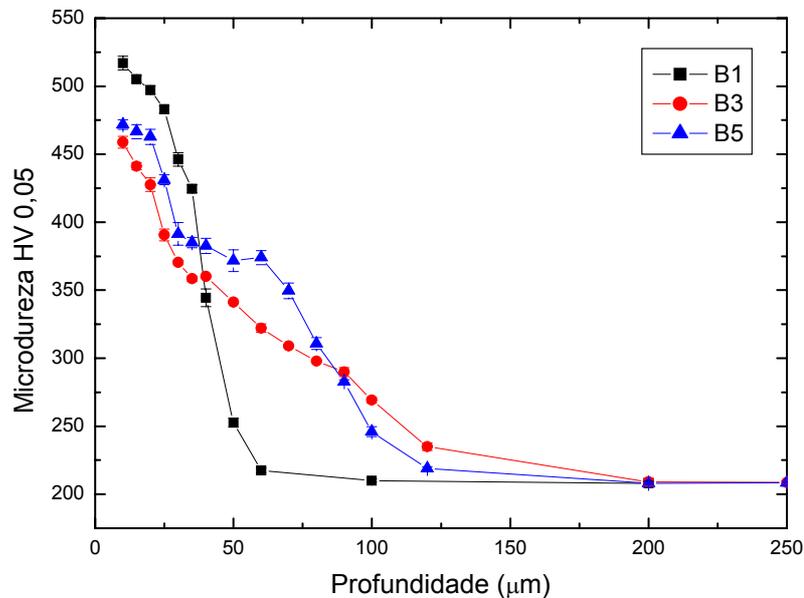


Figura 5.45: Perfil de microdureza Vickers. Efeito do tempo a 750 °C.

O perfil de microdureza mostra, para as três condições de processamento, elevação de dureza, sendo a mesma mais efetiva ao longo da camada composta. Observa-se, com o aumento do tempo de 1h para 3h de nitretação, uma tendência de diminuição dos valores de microdureza acompanhada de ampliação da profundidade de endurecimento. O decréscimo dos valores de microdureza ocorre devido à diminuição da concentração de nitrogênio na camada, levando a formação de tipos e quantidades

diferentes de fases. Para 1 h de processamento a camada é composta pela fase γ_N e a quantidade de CrN é maior do que para 3h de nitretação. Para 3h de nitretação, além da diminuição da quantidade de CrN, a fase γ_N dá lugar a fase γ . Já o aumento da profundidade de endurecimento é associado a maior difusividade do nitrogênio no material.

Embora as diferenças de valores de microdureza encontradas entre as condições B3 e B5 sejam maiores do que as encontradas entre as condições A3 e A5, estes valores também podem, estatisticamente, serem considerados iguais. Porém, este comportamento não monotônico dos valores de microdureza é concordante com as discussões realizadas nas análises de DRX e evolução da camada nitretada.

5.2.3 – Nitretação a 870 °C

5.2.3.1 – Análise microestrutural e de fases

A Figura 5.46 apresenta a microestrutura da camada nitretada segundo a condição C1. Assim como para as amostras processadas a 750 °C, a camada nitretada é constituída pelas camadas composta (regiões A e B) e de difusão (região C). Observa-se, também, que a camada composta mostra variações morfológicas em função de sua profundidade. É possível identificar dois tipos de aspecto: o primeiro vai da superfície até aproximadamente 15 μm (região A) e o segundo até o final da referida camada (região B). A porção correspondente à camada de difusão é caracterizada pelo ataque intergranular em contorno de grão, evidenciando a precipitação de fases ricas em cromo nesta região (região C).

As fases presentes na superfície da amostra (região A) foram identificadas por DRX como sendo: nitreto de cromo (CrN), austenita (γ) e fase α (Fe-Ni), conforme difratograma da Figura 5.47. As posições angulares, bem como a largura dos picos correspondentes a fase austenita (γ), guardam similaridade com a condição F (Figura 5.2), indicando não haver formação de solução sólida de nitrogênio. A presença do nitreto de cromo (CrN), conforme já discutido, era esperada em virtude da temperatura de nitretação.

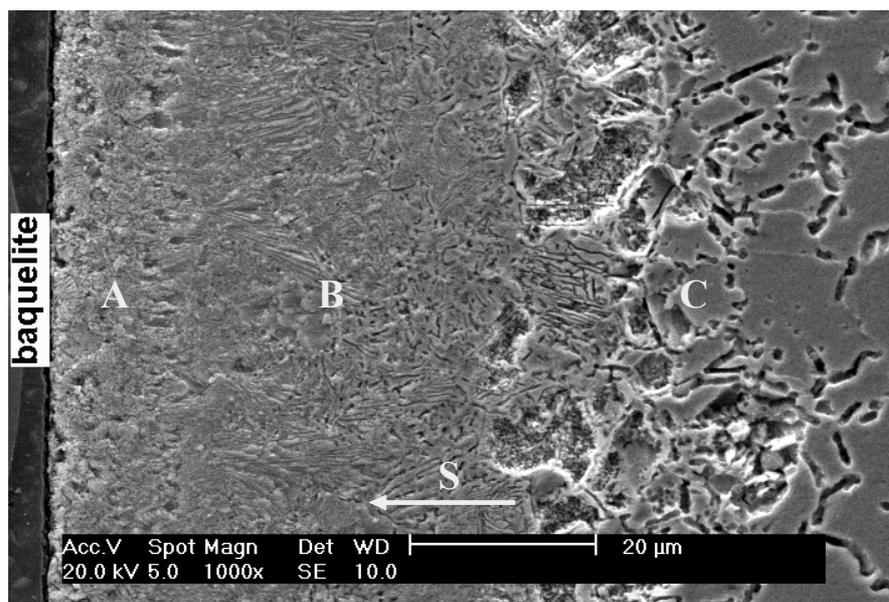


Figura 5.46: Micrografia da condição C1. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.
S indica a direção da superfície.

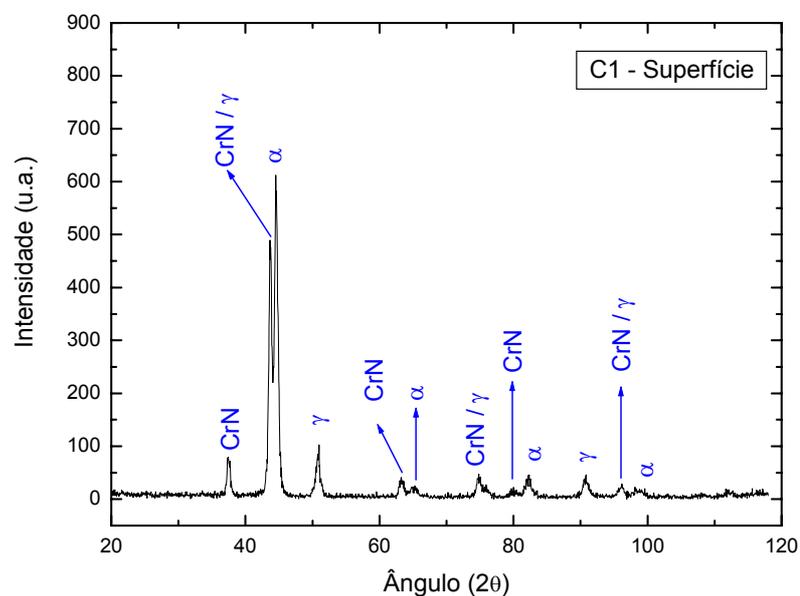


Figura 5.47: Difratograma da condição C1 (região A).

A formação da fase α novamente se deve a dois aspectos: empobrecimento de cromo devido à precipitação de CrN (ver Tabela 5.10) e ausência de nitrogênio em

solução sólida na austenita, pois formam-se camadas espessas, porém, com baixa concentração desse elemento.

Tabela 5.10: Composição química da matriz localizada próxima a precipitação lamelar de CrN (condição C1 – região A)

Elemento	% em peso
Cr	3,27
Ni	19,47
Fe	Balanço

Para a região B realizou-se análise por DRX a uma profundidade de 27 μm , cujo resultado é apresentado no difratograma da Figura 5.48.

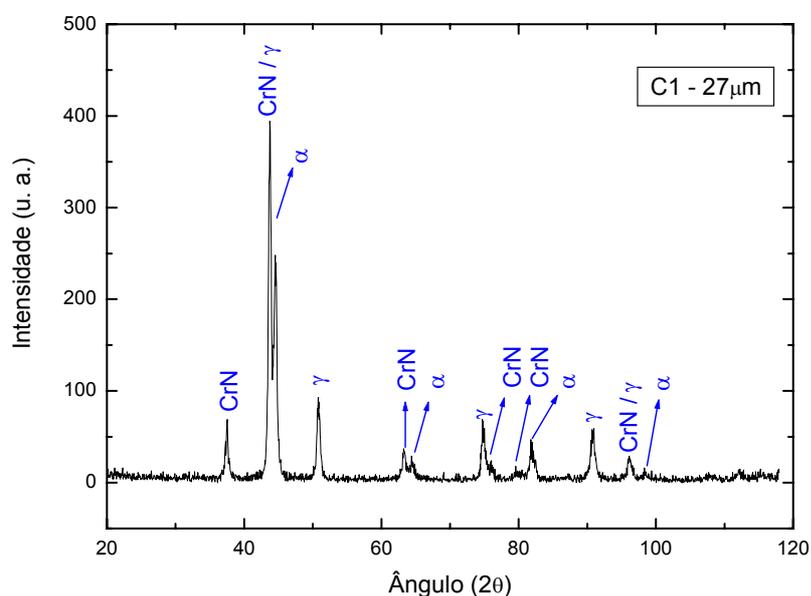


Figura 5.48: Difratograma da condição C1 (região B).

Conforme se observa no difratograma, as fases presentes na região B da camada nitretada segundo a condição C1 são as mesmas presentes na superfície, ou seja: nitreto de cromo (CrN), austenita (γ) e fase α (Fe-Ni). Uma comparação entre os difratogramas

da região A e da região B, baseada na intensidade dos picos onde a fase CrN aparece sozinha ($2\theta = 37,54$ e $2\theta = 63,54$), permite verificar que não ocorre variação significativa na quantidade formada desta fase. No entanto, um gradiente de nitrogênio entre a superfície e o interior da camada pode ser constatado pela variação morfológica da precipitação de CrN. Para maiores profundidades ocorre a existência conjunta da precipitação descontínua e contínua, o que, conforme já discutido, indica uma diminuição da concentração de nitrogênio. Esta mudança pode ser visualizada na Figura 5.49. Também é possível verificar uma diminuição da quantidade de fase α , baseada na intensidade dos picos $2\theta = 44,64$, $2\theta = 64,98$, $2\theta = 82,28$ e $2\theta = 98,87$. Tal diminuição, assim como ocorrido nas condições B3 e B5, também é associada com a mudança na morfologia da precipitação de CrN.

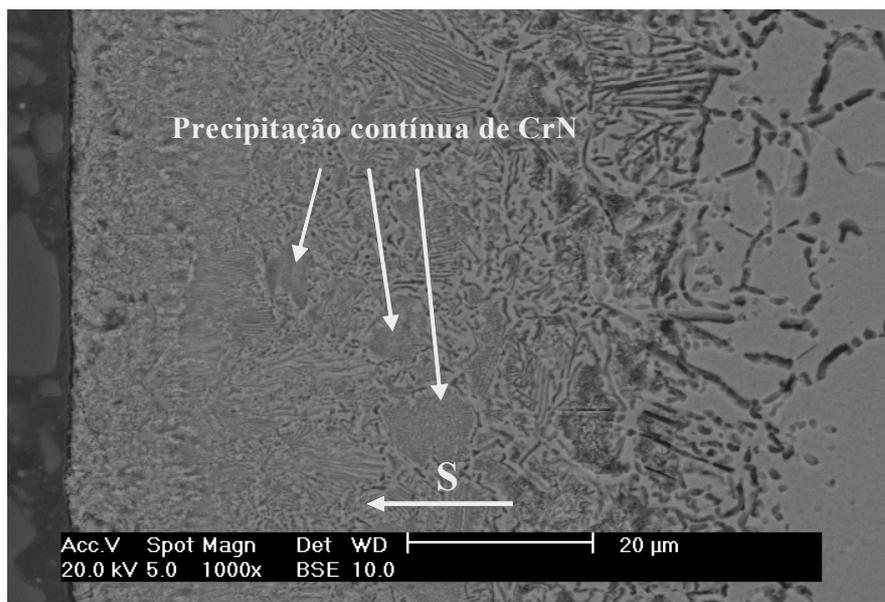


Figura 5.49: Precipitação contínua de CrN ocorrida na condição C1. Região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Próxima à interface camada composta / camada de difusão, e com maiores ampliações, a morfologia da precipitação contínua com agulhas formando ângulos de aproximadamente 60° entre si fica ainda mais evidenciada, ver Figura 5.50.

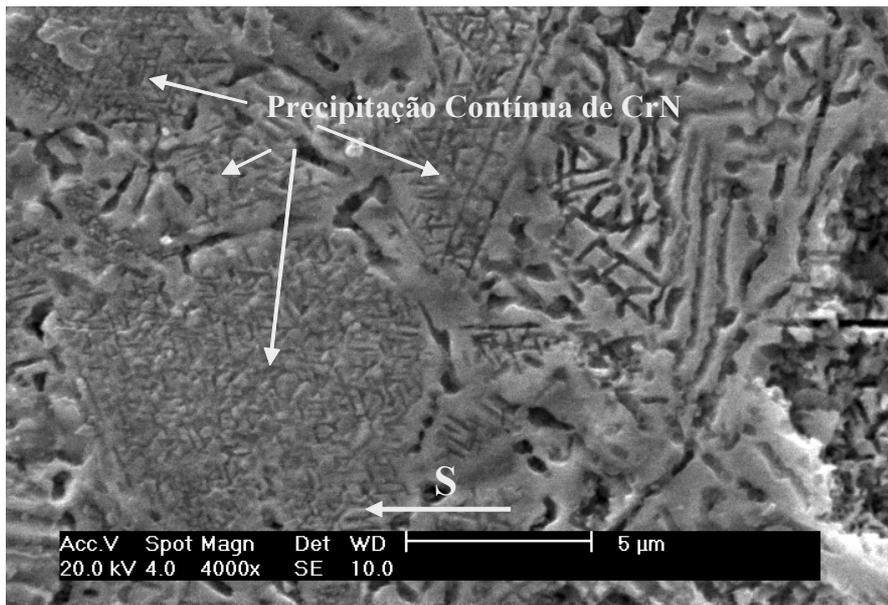


Figura 5.50: Morfologia da precipitação contínua ocorrida na condição C1. Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Para determinação das fases presentes na camada de difusão (região C) procedeu-se análise por DRX a uma profundidade de 70 μm (Figura 5.51). Diferente das condições de tratamento realizadas a 630 e 750 $^{\circ}\text{C}$, identificou-se, além da fase austenita (γ), o nitreto de cromo (Cr_2N).

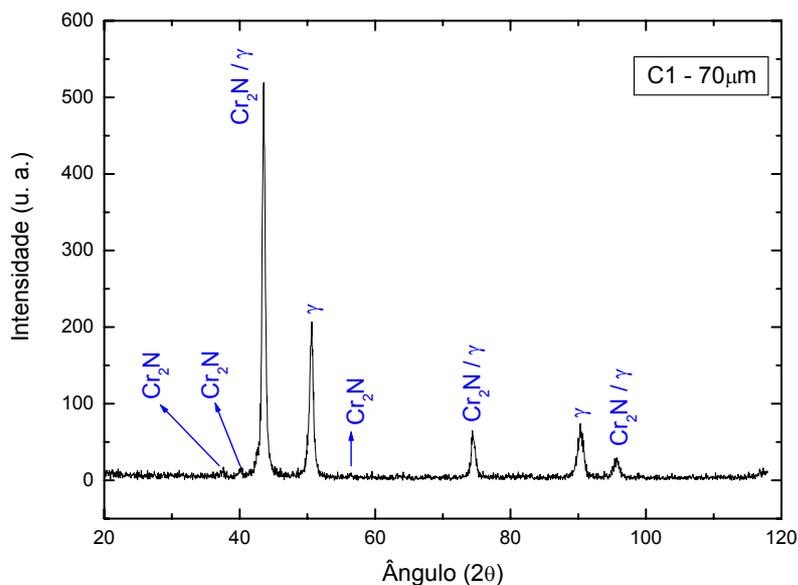


Figura 5.51: Difratoograma da condição C1 (região C).

A presença da fase γ se deve a baixa concentração de nitrogênio presente nesta região sendo, portanto, associada ao material base. Já a presença do nitreto de cromo Cr_2N está associada a maior difusividade do nitrogênio para a temperatura empregada, quando comparada com as temperaturas anteriores, propiciando a obtenção de camadas mais espessas, porém com menor concentração de nitrogênio, levando a uma maior formação desse nitreto. Logo o aparecimento de Cr_2N , ao invés de CrN , se deve a dois fatores: a estabilidade deste nitreto para a temperatura de processamento ($870\text{ }^\circ\text{C}$), conforme pode ser visto na Figura 3.8 (pág. 79) e a baixa concentração de nitrogênio na região de formação.

Para a nitretação segundo a condição C3 a micrografia da camada nitretada é apresentada na Figura 5.52. Observa-se a existência da camada composta e da camada de difusão. É possível visualizar que a camada composta mostra variações morfológicas em função de sua profundidade. Observa-se um primeiro aspecto que vai da superfície até aproximadamente $40\text{ }\mu\text{m}$ (região A) e um segundo até o final da referida camada (região B). A porção correspondente à camada de difusão mostra ataque intergranular em contorno de grão, evidenciando a precipitação de fases ricas em cromo nesta região (região C).

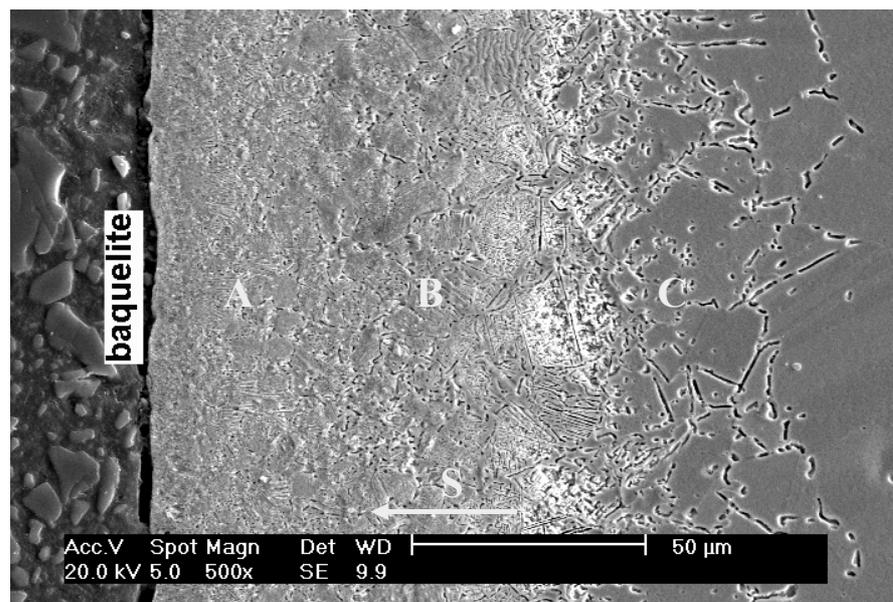


Figura 5.52: Micrografia da condição C3. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.

S indica a direção da superfície.

As fases presentes na superfície da amostra (região A), identificadas por DRX, foram o nitreto de cromo (CrN) e a austenita (γ), conforme difratograma da Figura 5.53.

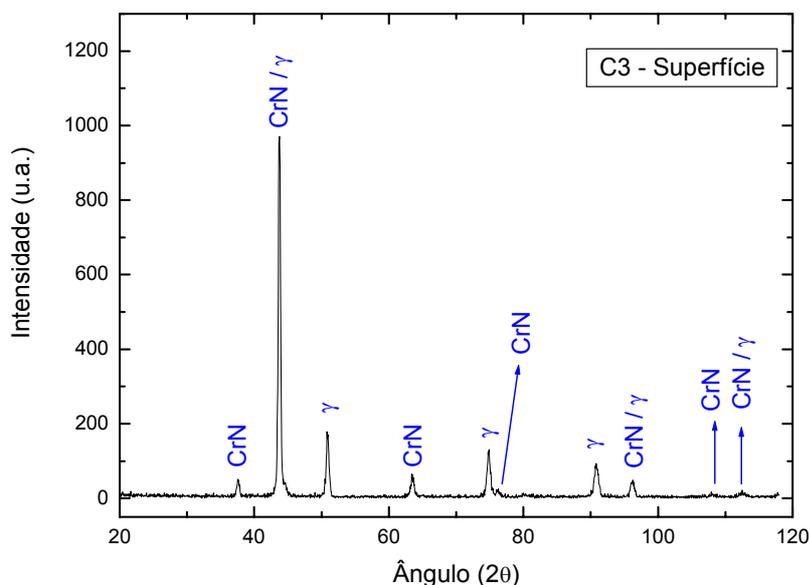


Figura 5.53: Difratograma da condição C3 (região A).

A avaliação qualitativa, levando em consideração a relação de intensidade dos picos das fases γ / CrN, indica que a quantidade superficial da fase CrN diminui com o aumento do tempo da condição C1 para a condição C3. Tal fato indica um menor teor de nitrogênio superficial para esta condição. Esta menor quantidade de CrN pode justificar a não formação da fase α (Fe-Ni).

Para identificação das fases presentes na região B realizou-se análise por DRX a uma profundidade de 41 μm . O resultado é apresentado no difratograma da Figura 5.54. As fases identificadas foram, assim como na superfície, o nitreto de cromo (CrN) e a austenita (γ). Avaliando-se a intensidade dos picos dos difratogramas das Figuras 5.53 e 5.54, onde a fase CrN aparece sozinha ($2\theta = 37,54$ e $2\theta = 63,54$), verifica-se que a quantidade desta fase não tem variação significativa.

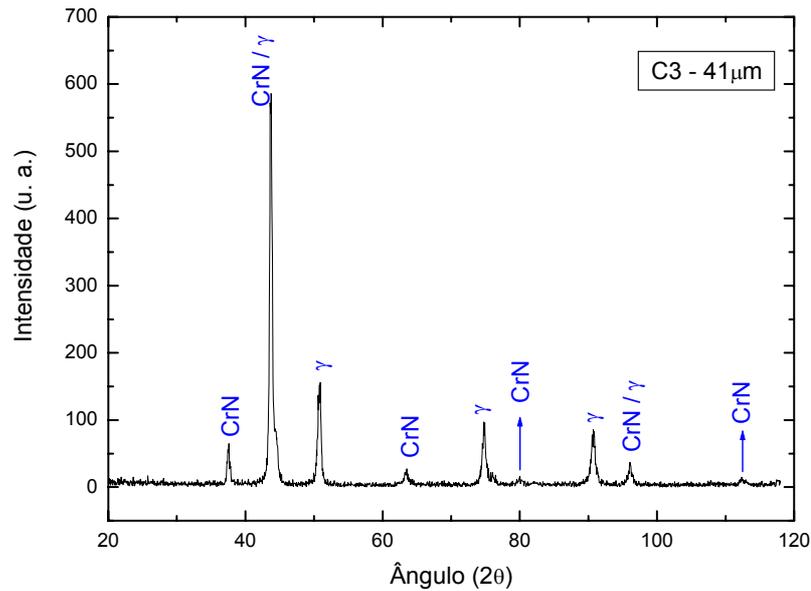


Figura 5.54: Difratoograma da condição C3 (região B).

A existência de um gradiente de nitrogênio ao longo da camada nitretada pode ser avaliada pela variação da morfologia da precipitação de CrN. Superficialmente ocorre a precipitação descontínua, a qual, para maiores profundidades, dá lugar a precipitação contínua de CrN, conforme pode ser constatado na Figura 5.55.

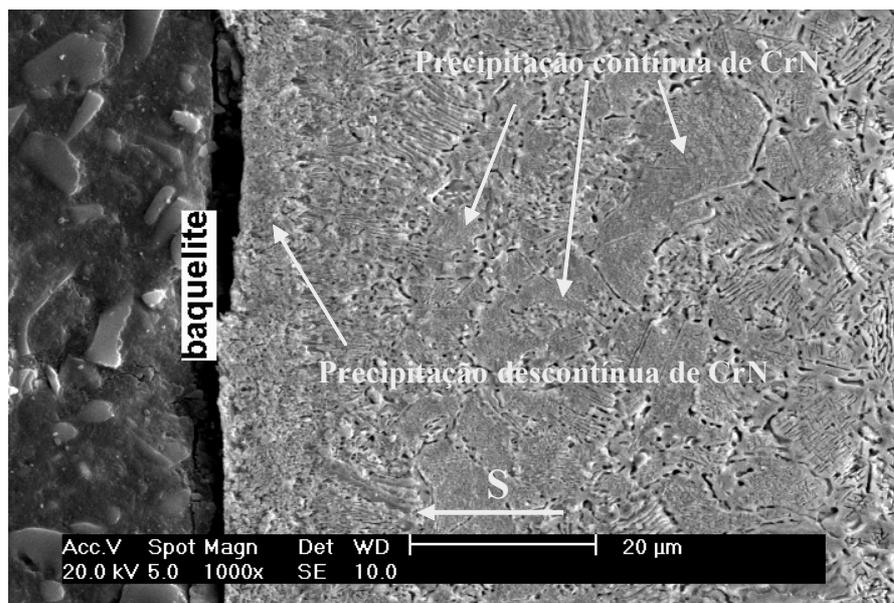


Figura 5.55: Variações morfológicas na precipitação de CrN (condição C3). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Com maiores ampliações é possível, mais uma vez, identificar a morfologia de agulhas formando ângulos de aproximadamente 60° entre si, característica da precipitação contínua, Figura 5.56.

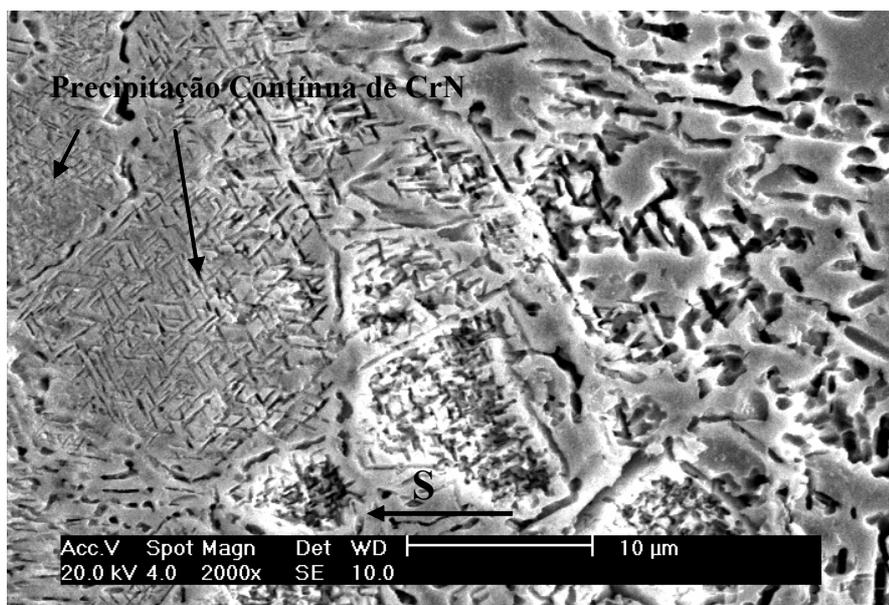


Figura 5.56: Morfologia da precipitação contínua (condição C3). Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Para o estudo da região C (camada de difusão), a análise por DRX foi realizada a uma profundidade de 92 µm. Assim como para a condição C1, as fases identificadas nesta porção da camada nitretada foram: austenita (γ) e nitreto de cromo (Cr_2N), conforme difratograma da Figura 5.57. A presença dessas fases justifica-se da mesma forma que para a condição C1.

Para a nitretação realizada segundo a condição C5, a micrografia da camada nitretada é apresentada na Figura 5.58. Observa-se que a precipitação ocorrida para esta condição de processamento é mais homogênea do que as encontradas para as demais condições de tratamento já analisadas, gerando inclusive dificuldades na definição das camadas de compostos e de difusão. Optou-se pela manutenção dos critérios adotados até então e definiu-se como camada de compostos as duas primeiras regiões a partir da superfície apresentando distinções em seus aspectos micrográficos. A região A, que vai

da superfície até aproximadamente 50 μm , e a região B até o final dessa camada. Para a camada de difusão (região C) observa-se ataque intergranular, além de precipitados dispersos no interior dos grãos.

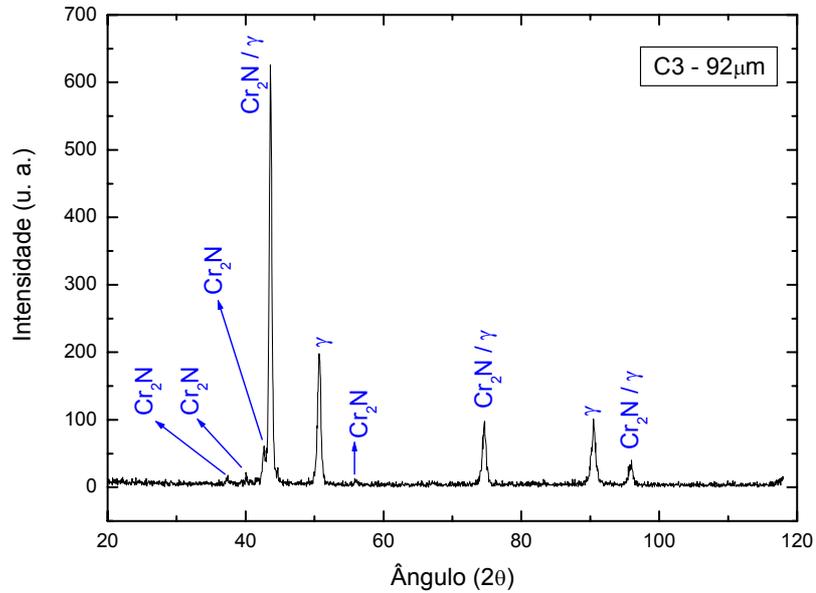


Figura 5.57: Difratograma da condição C3 (região C).

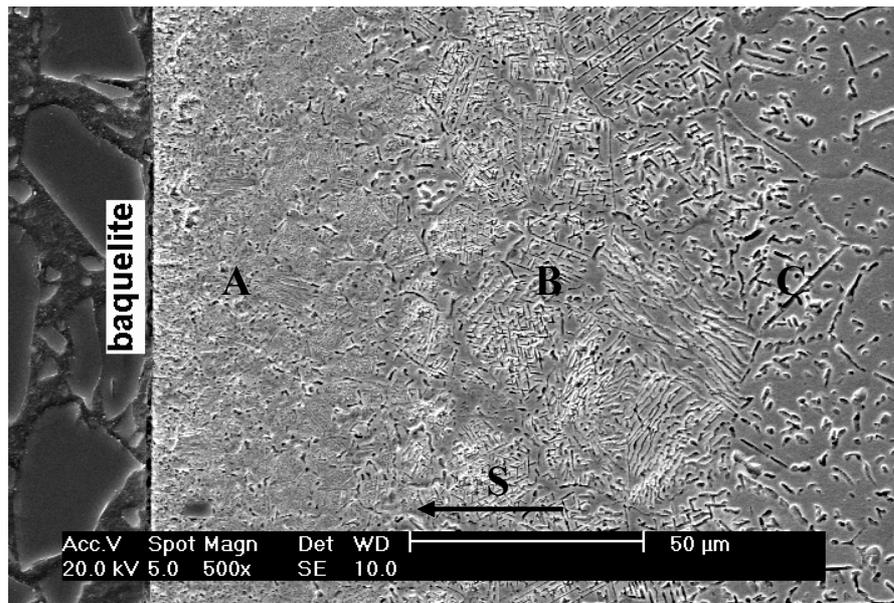


Figura 5.58: Micrografia da condição C5. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%.

S indica a direção da superfície.

As fases identificadas por DRX na superfície da amostra (região A) foram o nitreto de cromo (CrN) e a austenita (γ), conforme difratograma da Figura 5.59. Uma avaliação qualitativa, assim como realizado entre as condições C1 e C3, indica que a quantidade superficial da fase CrN diminui para a condição C5 quando comparada com a condição C3. Esta avaliação reforça que ocorre uma redução do teor de nitrogênio superficial com o aumento do tempo, conforme discutido no trabalho de REIS *et al* (2006). A menor quantidade precipitada de CrN, responsável pelo empobrecimento de cromo da matriz, justifica a não formação da fase α (Fe-Ni).

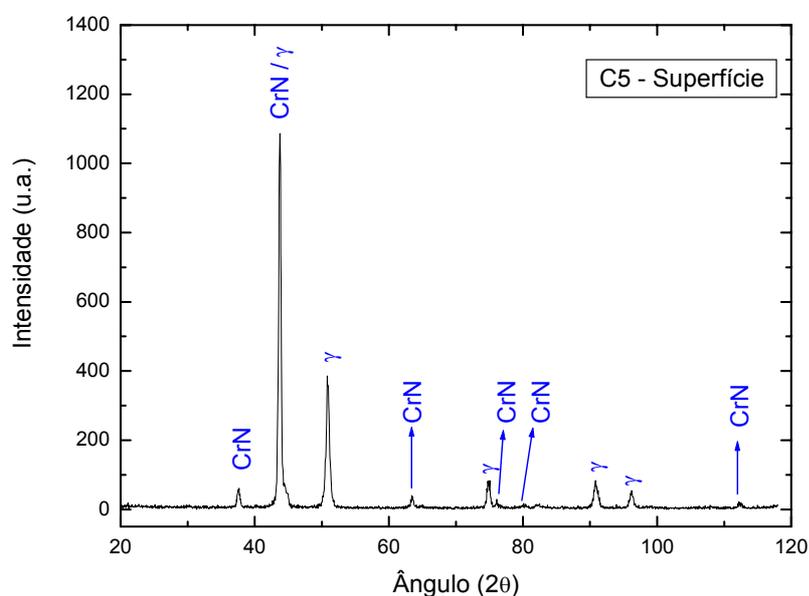


Figura 5.59: Difratograma da condição C5 (região A).

Para a região B, a análise por DRX realizada a uma profundidade de camada de 90 μm mostrou a presença da austenita (γ) e do nitreto de cromo (Cr_2N), conforme difratograma da Figura 5.60. A formação da fase Cr_2N está relacionada à diminuição do teor de nitrogênio ao longo da camada. Esta avaliação, em conjunto com outras anteriormente apresentadas, permite novamente supor que a formação da fase Cr_2N é dependente de dois fatores conjuntos: a temperatura e a concentração de nitrogênio na liga.

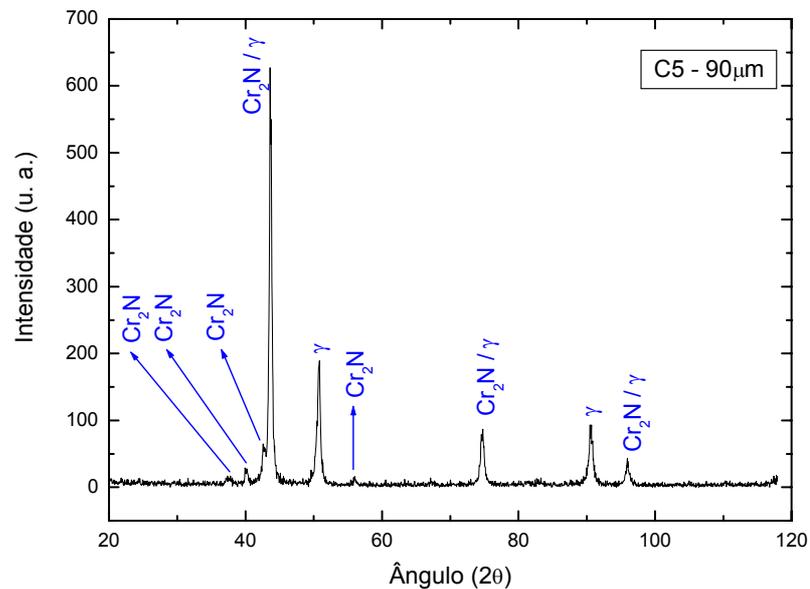


Figura 5.60: Difratograma da condição C5 (região B).

Na Figura 5.61 observa-se que a precipitação de Cr_2N se dá exclusivamente de maneira contínua e que possui a mesma morfologia da precipitação contínua de CrN , ou seja, apresenta morfologia na forma de agulhas formando ângulos de aproximadamente 60° entre si. A existência somente da precipitação contínua corrobora com as discussões anteriores, pois é característica de regiões de menor saturação de nitrogênio (MACHADO, 1999).

Para o estudo da camada de difusão (região C), a análise por DRX foi realizada a uma profundidade de $150\ \mu\text{m}$. O resultado é apresentado no difratograma da Figura 5.62. Embora a existência de fases ricas em nitrogênio esteja evidenciada pelo forte ataque intergranular na região de difusão, o difratograma indicou apenas a presença de austenita (γ). Tal fato deve estar novamente associado à pequena quantidade de fases presentes.

A Tabela 5.11 traz um resumo das fases identificadas por DRX para as amostras processadas a $870\ ^\circ\text{C}$ nos tempos de 1, 3 e 5 h em função das profundidades de análise. As fases identificadas em **negrito vermelho** correspondem às fases predominantes para cada condição estudada.

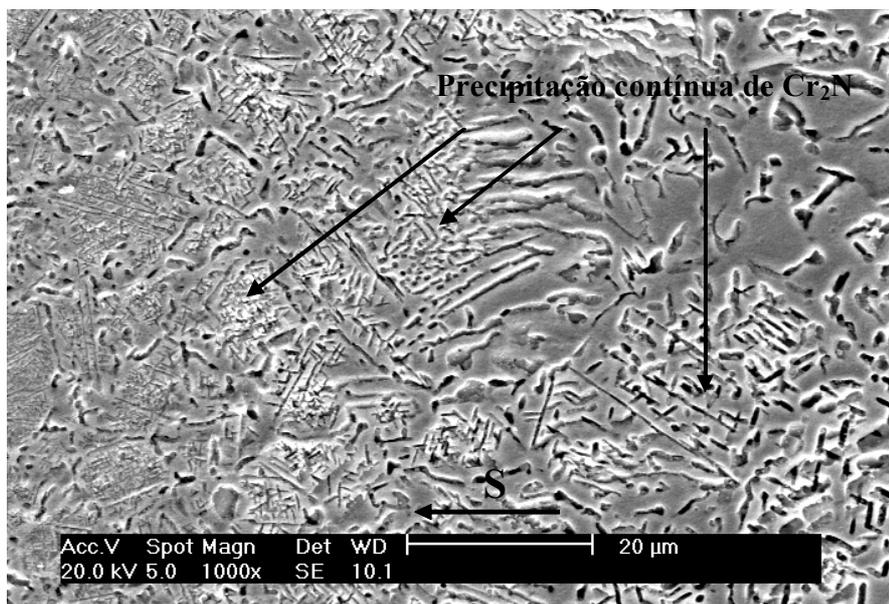


Figura 5.61: Detalhe da morfologia da precipitação contínua de Cr_2N ocorrida para a condição C5. Detalhe da região B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

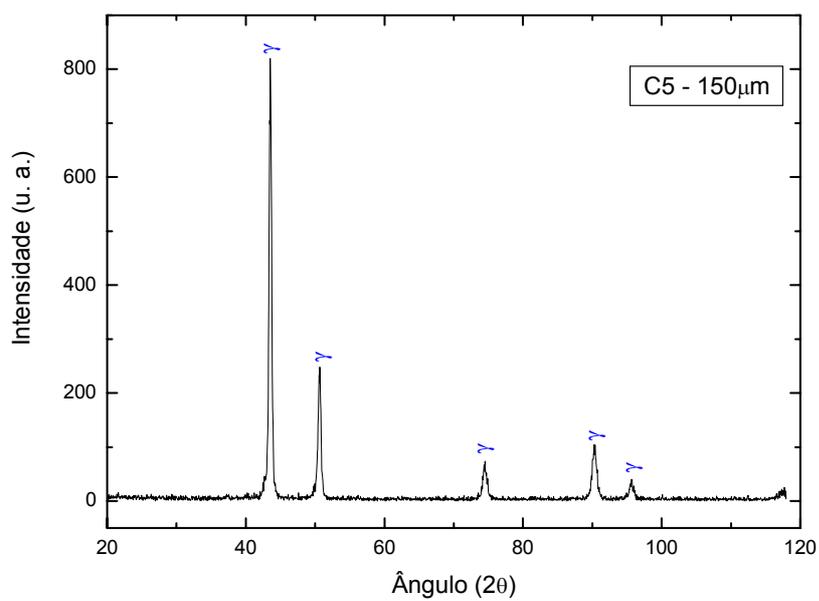


Figura 5.62: Difratoograma da condição C5 (região C).

Tabela 5.11: Fases identificadas por DRX na nitretação a 870 °C.

Condição	Região / Profundidade (μm)	Fases
C1	Região A / Superfície	CrN, γ , α
C1	Região B / 27	CrN, γ , α
C1	Região C / 70	γ , Cr ₂ N
C3	Região A / Superfície	CrN, γ
C3	Região B / 41	CrN, γ
C3	Região C / 92	γ , Cr ₂ N
C5	Região A / Superfície	CrN, γ
C5	Região B / 90	γ , Cr ₂ N
C5	Região C / 150	γ

Na Tabela 5.12 é apresentada a evolução do diâmetro médio de grão em função dos tempos de nitretação utilizados. Novamente constata-se o aumento do diâmetro médio de grão com o aumento do tempo de nitretação.

Tabela 5.12: Diâmetro médio de grão vs Tempo de nitretação a 870 °C.

Tempo (h)	Diâmetro (μm)
1	28,1 \pm 2,3
3	34,8 \pm 1,3
5	45,7 \pm 7,4

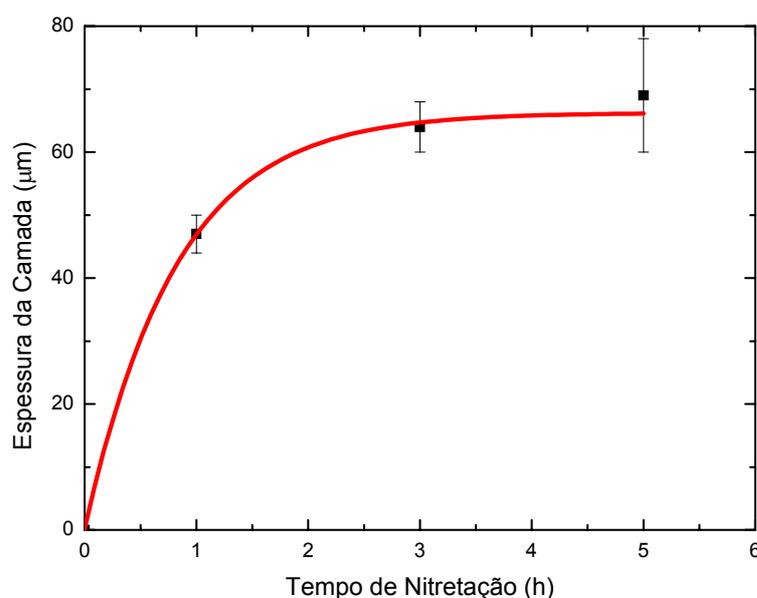
5.2.3.2 – Evolução da camada nitretada

Para as amostras nitretadas a 870 °C, assim como ocorreu para a temperatura de 750 °C, a camada nitretada é formada pelas camadas de compostos e de difusão. As espessuras médias obtidas para as camadas nitretadas são apresentadas na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Espessura da camada nitretada a 870 °C vs Tempo de nitretação.

Tempo (h)	Composta (μm)	Difusão (μm)	Nitretada (composta + difusão) (μm)
1	47 ± 3	50 ± 1	97 ± 4
3	64 ± 4	101 ± 10	165 ± 14
5	69 ± 9	190 ± 12	259 ± 21

O crescimento da camada composta a 870 °C ocorre de maneira similar ao obtido para 750 °C, ou seja, muito rápido no início do processo tendo a taxa de crescimento diminuída depois de determinado período e sem tendência a estacionar o crescimento, ver Figura 5.63. Da mesma forma que a 750 °C pode-se explicar este comportamento pois, mesmo com a formação de CrN, a superfície mantém quantidades da fase γ (ver Figuras 5.47, 5.53 e 5.59).

**Figura 5.63:** Espessura da camada composta. Efeito do tempo a 870 °C.

As medidas de espessura da camada de compostos em função do tempo de nitretação permitem concluir que o crescimento é regido por um processo difusional simples para a temperatura de 870 °C, ver Figura 5.64. A linearização indica um coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,9190.

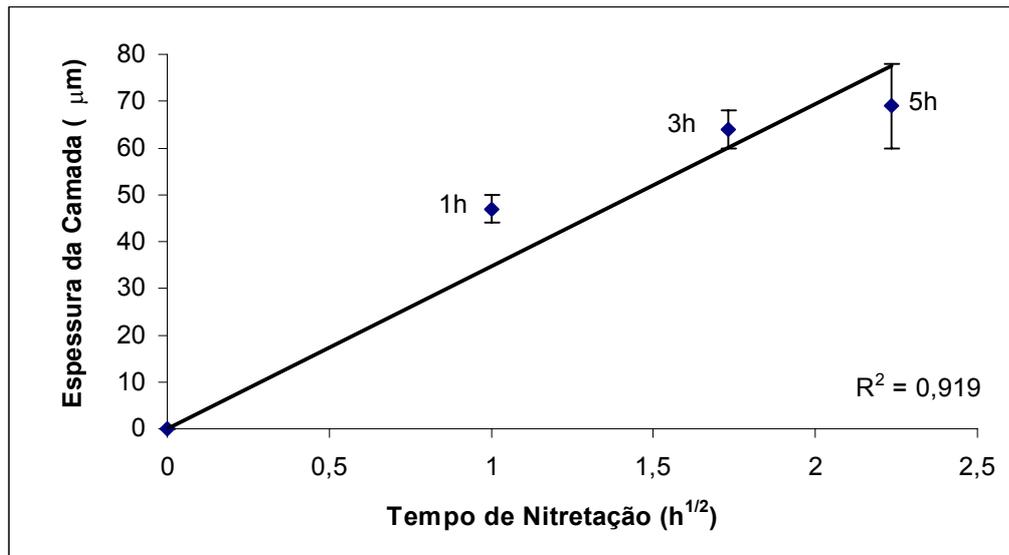


Figura 5.64: Espessura da camada composta vs (Tempo de nitretação)^{1/2} a 870 °C.

O crescimento difusivo da camada de compostos pode ser compreendido conforme discussão já realizada para a temperatura de 750 °C. Pode-se supor que este comportamento esteja associado a processamentos realizados em temperaturas elevadas.

A camada de difusão tem sua espessura aumentada com o tempo de nitretação. O crescimento inicial se dá de maneira acelerada e com o decorrer do tempo o crescimento se torna mais lento, conforme já discutido. O estudo da Figura 5.65 confirma o crescimento difusivo da camada de difusão. A linearização indica um coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,9044.

Para a avaliação do crescimento da camada nitretada (compostos + difusão) é apresentada a Figura 5.66. Constatou-se novamente que o crescimento da camada nitretada em temperaturas elevadas é regido por um processo difusional simples. O coeficiente de correlação linear (R^2) encontrado foi de 0,9748.

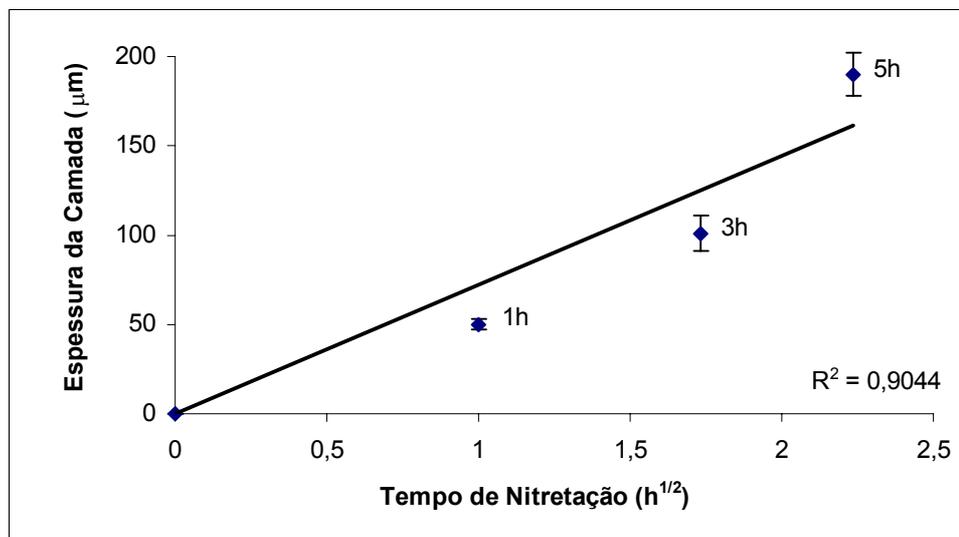


Figura 5.65: Espessura da camada de difusão vs $(\text{Tempo de nitretação})^{1/2}$ a 870 °C.

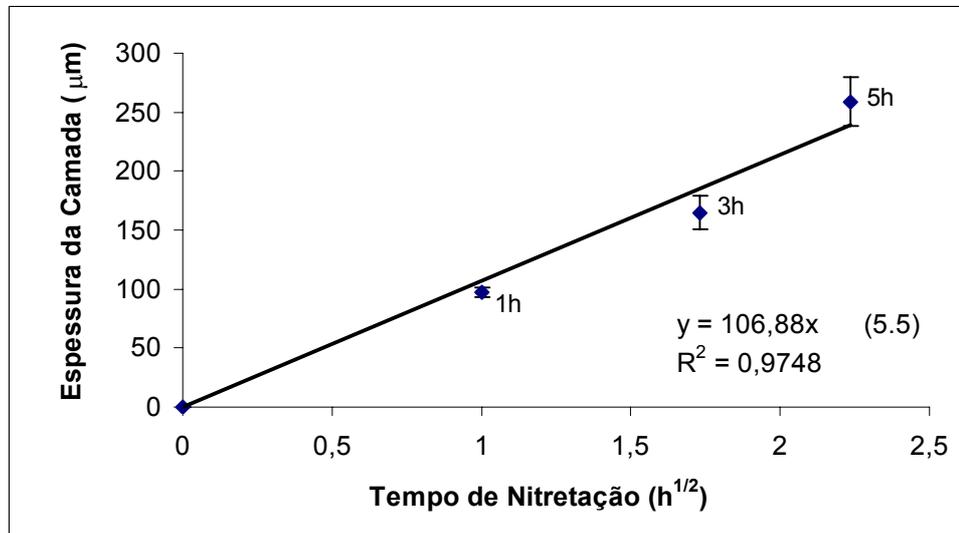


Figura 5.66: Espessura da camada nitretada vs $(\text{Tempo de nitretação})^{1/2}$ a 870 °C.

A equação da reta obtida na Figura 5.66 ($y = 106,88 x$) (5.5), conforme discutido anteriormente, permite estimar o valor do coeficiente de difusão (D) associado à liga empregada (aço ISO 5832-1) e a temperatura utilizada (870 °C). O valor estimado é:

$$(D)_{870^{\circ}\text{C}} \approx 3,17 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{s}$$

A ordem de grandeza do coeficiente de difusão das amostras processadas a 870 °C concorda com os previstos no trabalho de Kindlimann & Ansell (1970) e também é coerente com os apresentados nas Tabelas 2.5 (pág. 25) e 2.6 (pág. 26).

5.2.3.3 – Variação de massa

Assim como ocorreu para a temperatura de 750 °C, a variação de massa para as amostras processadas a 870 °C é rápida no início do processo tendo sua taxa de crescimento diminuída depois de determinado período, ver Figura 5.67.

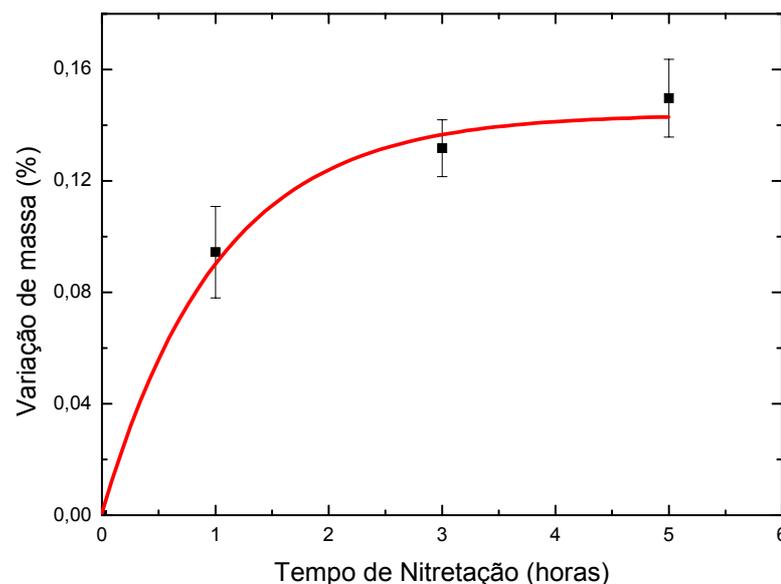


Figura 5.67: Variação percentual de massa. Efeito do tempo a 870 °C.

Levando-se em conta o ganho de massa e a espessura de camada, realizou-se a avaliação qualitativa do teor de nitrogênio na camada nitretada. Esta avaliação indica que com o aumento do tempo se obtém camadas mais espessas, porém, com menor concentração de nitrogênio. Estes resultados corroboram com os apresentados na análise de fases por DRX, bem como para as análises micrográficas e quantidade relativa de fases.

5.2.3.4 - Microdureza

Os perfis de microdureza obtidos para as amostras nitretadas em 870 °C, em função dos tempos de processamento empregados, são apresentados na Figura 5.68.

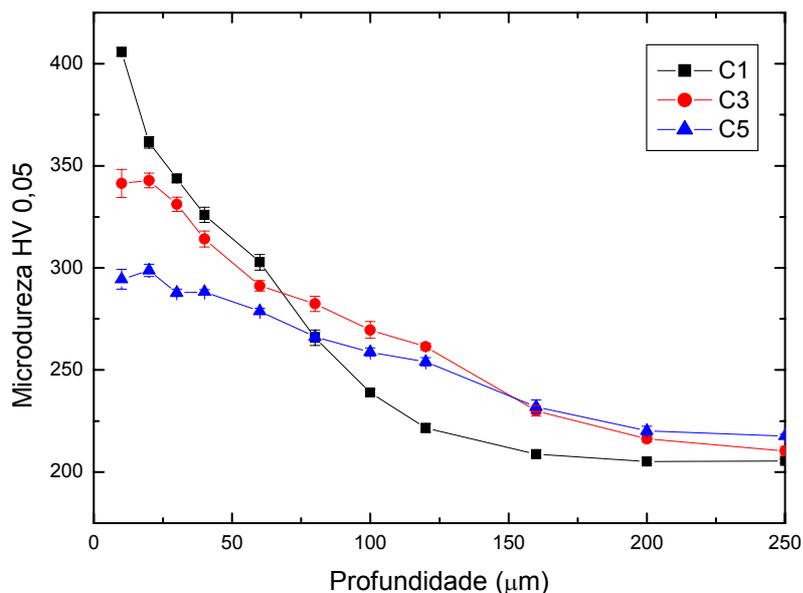


Figura 5.68: Perfil de microdureza Vickers. Efeito do tempo a 870 °C.

O perfil de microdureza mostra, para as três condições de nitretação, elevação de dureza, sendo a mesma mais efetiva ao longo da camada composta. Observa-se uma diminuição dos valores de microdureza e ampliação da profundidade de endurecimento ocorrendo com o aumento do tempo de processamento. O decréscimo dos valores de microdureza ocorre devido à diminuição da concentração de nitrogênio na camada e, conseqüentemente, no tipo e quantidade das fases formadas, particularmente na quantidade de nitreto de cromo (CrN) que diminuiu com o aumento do tempo. Já o aumento da profundidade de endurecimento é associado a maior difusividade do nitrogênio no material.

5.2.4 – Influência da Temperatura

Nas secções anteriores discutiram-se: o efeito do tempo de nitretação e as modificações microestruturais ocorridas em função da espessura de camada. Algumas

observações relativas à temperatura de processamento também foram abordadas, porém, na presente secção se discute de uma forma mais objetiva o efeito desta variável de processamento na cinética e microestrutura de formação da camada nitretada.

5.2.4.1 – Análise microestrutural e de fases

A primeira diferença notada entre as características microestruturais das camadas nitretadas nas diferentes temperaturas é o fato de que para as amostras nitretadas a 630 °C, a camada nitretada é constituída apenas pela camada de compostos, enquanto para as demais temperaturas foi observada a camada composta e de difusão. Sobre as fases que ocorrem na camada nitretada, verifica-se que para a temperatura de 630 °C ocorre a formação, além do nitreto de cromo (CrN), do nitreto de Fe ($\text{Fe}_4\text{N} - \gamma'$), enquanto para as temperaturas de 750 e 870 °C não são observados nitretos de Fe. Isso pode ser justificado pela estabilidade destes nitretos nas diferentes temperaturas. Além disto, verifica-se que a quantidade de nitreto de cromo (CrN) diminui com o aumento da temperatura.

As observações anteriores parecem ter correlação com dois aspectos: a solubilidade e o coeficiente de difusão do nitrogênio na liga. Para temperaturas mais elevadas, a solubilidade aumenta, aumentando também o coeficiente de difusão. Tem-se, portanto, uma situação de maior difusividade do nitrogênio, permitindo que quantidades deste elemento consigam difundir em maiores profundidades sem que a concentração superficial atinja valores que propiciem a formação de uma camada densa de nitretos. Com isto têm-se camadas mais espessas, porém com menores teores superficiais de nitrogênio. Para temperaturas mais baixas, a solubilidade de nitrogênio na matriz e o coeficiente de difusão são menores, propiciando a formação mais rápida de uma camada superficial de nitretos densa e compacta. Conforme já discutido, esta formação trabalha como uma barreira dificultando a contínua difusão do nitrogênio para maiores profundidades.

Com respeito ao nitreto de cromo (CrN), foi observado que a morfologia de sua precipitação é associada a dois fatores: temperatura e concentração de nitrogênio. A precipitação descontínua foi observada em todas as condições de nitretação e em regiões de maiores concentrações de nitrogênio. Para condições de menor concentração de nitrogênio, ocorreu a precipitação contínua de CrN.

A formação de nitreto de cromo (Cr_2N) foi observada apenas para a temperatura de $870\text{ }^\circ\text{C}$ e em regiões de baixa concentração de nitrogênio. Portanto, sua formação parece estar associada a dois fatores: a temperatura (ver faixa de estabilidade do nitreto na Figura 3.8, pág. 78) e a concentração de nitrogênio. A precipitação de Cr_2N se dá exclusivamente com morfologia condizente com a precipitação contínua.

Na Figura 5.69 é apresentado um esquema ilustrativo da formação do nitreto de cromo em suas diferentes morfologias, em função do tempo e da temperatura de processamento. Cabe lembrar que o esquema refere-se somente ao nitreto e não a morfologia da camada como um todo.

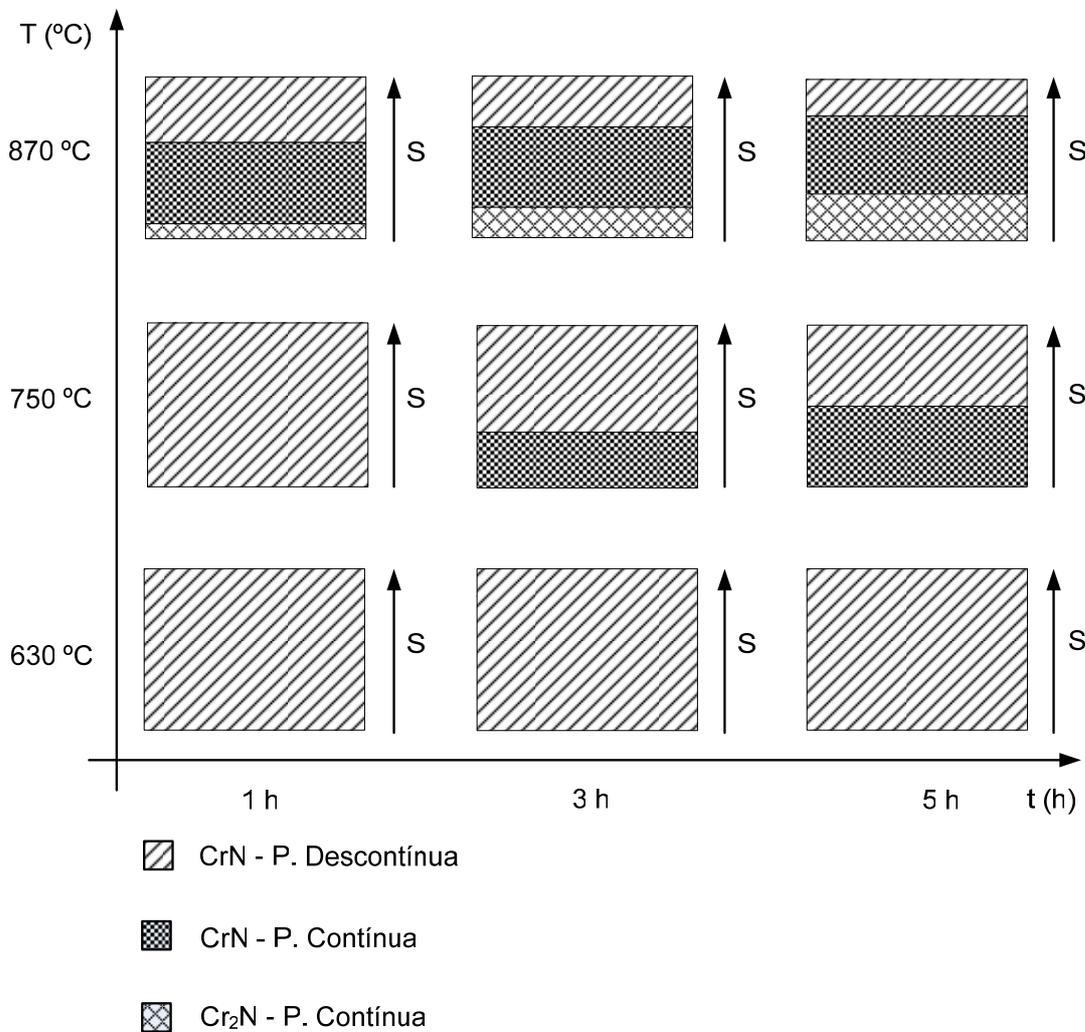


Figura 5.69: Esquema de morfologia dos nitretos de cromo ao longo da camada nitretada. S indica a direção da superfície.

A análise da Figura 5.69, em conjunto com as discussões já apresentadas referentes à existência de um gradiente de nitrogênio que decai ao longo da camada nitretada, reafirma as discussões já apresentadas, ou seja, além da temperatura outro fator determinante na definição da morfologia do nitreto de cromo é a concentração de nitrogênio. São evidenciadas as seguintes conclusões:

- Para ocorrência de precipitação descontínua, a existência de uma elevada concentração de nitrogênio é condição necessária.
- A precipitação de nitretos de cromo de maneira contínua ocorre na região de transição entre regiões de alta concentração de nitrogênio e de baixa (matriz ou camada de difusão).
- A formação de Cr_2N só se dá para temperaturas mais altas, conforme previsto no diagrama de energia livre (Figura 3.8, pág. 78), e em regiões de menor concentração de nitrogênio.

Conforme levantado quando da discussão referente à precipitação do nitreto de cromo ocorrida para a condição B1, mais uma vez coloca-se a possibilidade desta morfologia de precipitação estar ocorrendo durante o resfriamento. Esta discussão não foi aprofundada no presente trabalho, entretanto, foi sugerida como assunto para trabalhos futuros.

5.2.4.2 – Evolução da camada nitretada

As camadas nitretadas em 630 °C apresentaram somente região correspondente à camada de compostos. Para as demais temperaturas (750 e 870 °C), a camada nitretada é constituída pelas camadas de compostos e de difusão. A Figura 5.70 ilustra o crescimento da camada de compostos em função do tempo para as três temperaturas estudadas. Observa-se que o crescimento da camada composta não é proporcional à temperatura de processamento. A espessura da camada aumenta do processamento realizado a 630 °C para o de 750 °C, porém, diminui para o de 870 °C. Acredita-se que este comportamento tenha relação com dois fatores: solubilidade de nitrogênio na matriz e coeficiente de difusão do nitrogênio.

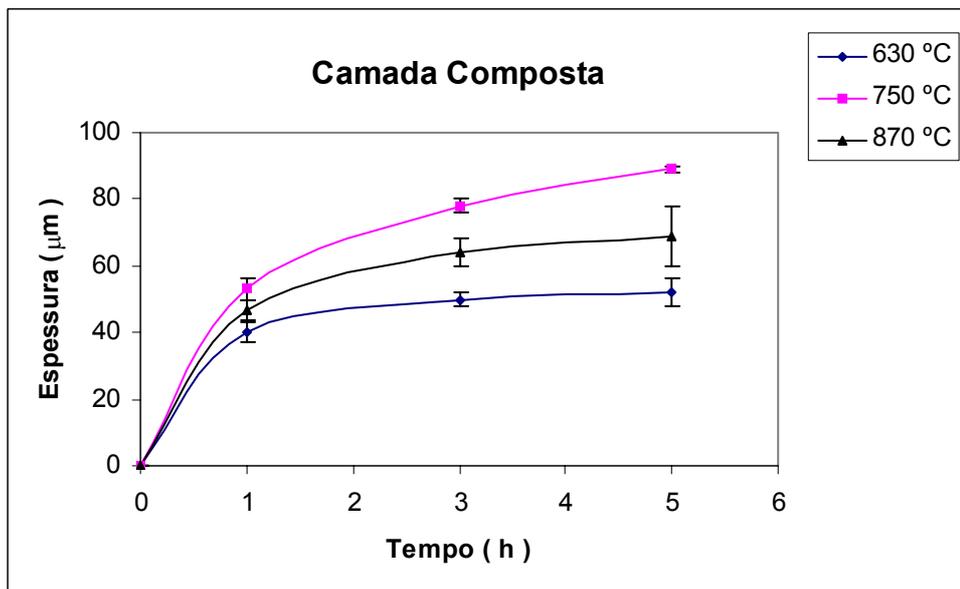


Figura 5.70: Crescimento da camada de compostos. Efeito da temperatura.

Para menores temperaturas, a solubilidade de nitrogênio e o coeficiente de difusão são menores e, conseqüentemente, mais rapidamente o nitrogênio livre reage com os elementos de liga da matriz formando os nitretos e dando assim início à formação da camada de compostos. Para temperaturas mais altas, o aumento da solubilidade e do coeficiente de difusão propicia que o nitrogênio difunda em maiores profundidades e a concentração necessária para a nucleação dos nitretos somente seja alcançada para maiores tempos de nitretação. Isso leva a uma redução na espessura de camada composta quando comparada, para o mesmo tempo, à nitretação realizada em temperaturas mais baixas. A redução da espessura de camada composta com o aumento da temperatura evidencia um crescimento não difusivo da camada de compostos.

Um estudo de avaliação da difusividade do crescimento da camada de difusão não pode ser realizado visto que para a temperatura de 630 °C não houve formação desta região da camada. Avaliou-se então o comportamento do crescimento da camada nitretada como um todo (compostos + difusão). A Figura 5.71 ilustra o crescimento da camada nitretada para as três temperaturas empregadas.

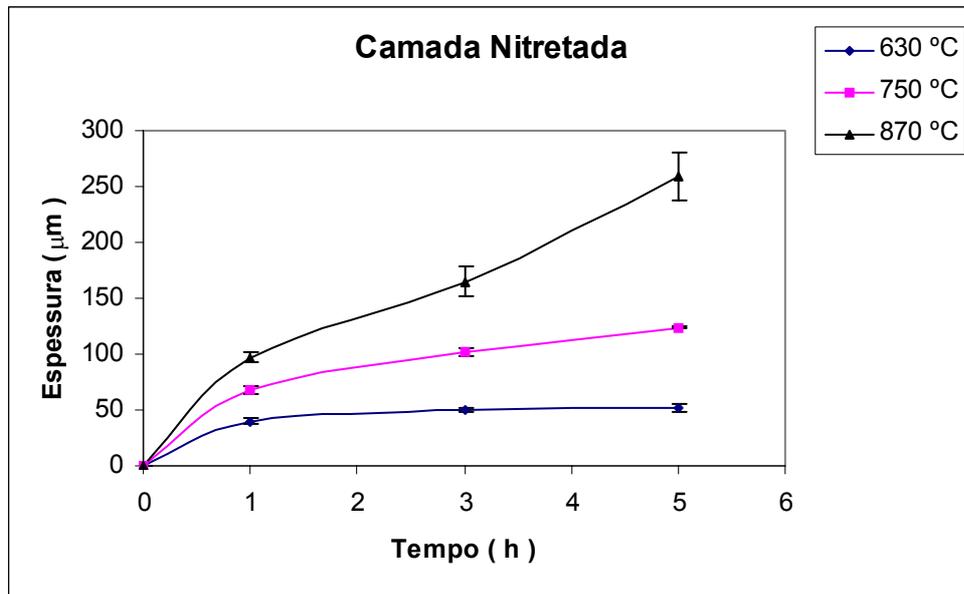


Figura 5.71: Crescimento da camada nitretada. Efeito da temperatura.

Comparando-se os resultados de espessura de camada para as temperaturas de 750 e 870 °C (Figuras 5.70 e 5.71) verifica-se que o crescimento da camada nitretada, ao contrário da camada de compostos, é crescente com o aumento da temperatura e também do tempo.

Nas Figuras 5.72, 5.73 e 5.74 são representados graficamente, respectivamente, diagramas relacionando espessura de camada $[\ln(d^2)]$ versus temperatura ($1/T$) para os três tempos estudados. Considerando-se a segunda lei de Fick, e assumindo que a concentração de nitrogênio na superfície do material é constante durante o processo de nitretação, a variável d^2 , para um mesmo tempo de processamento, é proporcional ao coeficiente de difusão (D). Logo, conforme discutido secção 2.5.1, para um processo difusional o resultado do gráfico deve ser uma reta com coeficiente angular (inclinação com o eixo y) de $-Q_d / 2,3R$ (ver equação 2.4, pág. 24).

Os gráficos indicam que o crescimento da camada nitretada, tendo como variável a temperatura, é difusivo. Em todas as linearizações, o coeficiente de correlação linear (R^2) encontrado foi maior que 0,9870.

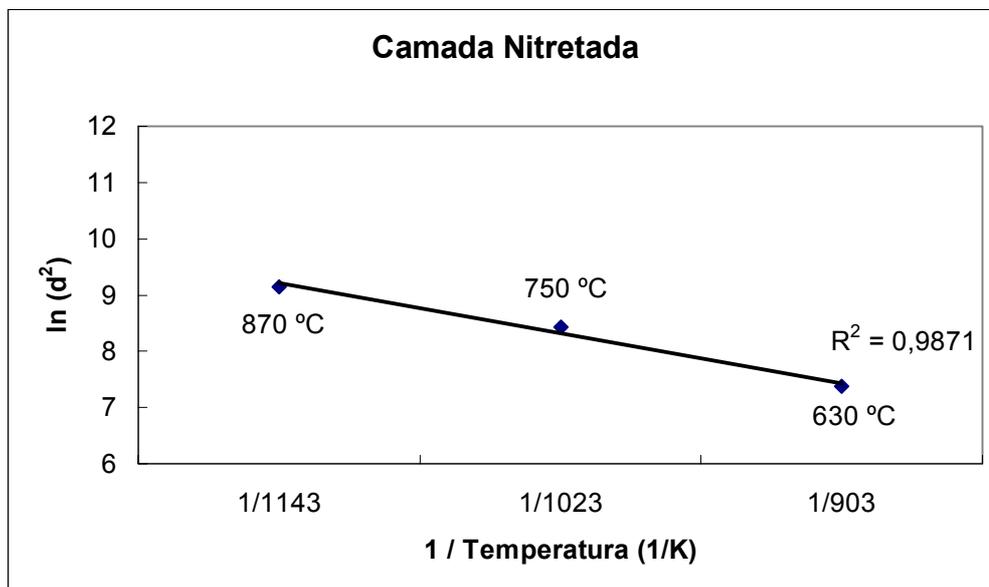


Figura 5.72: Espessura da camada nitretada ($\ln d^2$) vs Temperatura de nitreção (1/T) para 1 h de processamento.

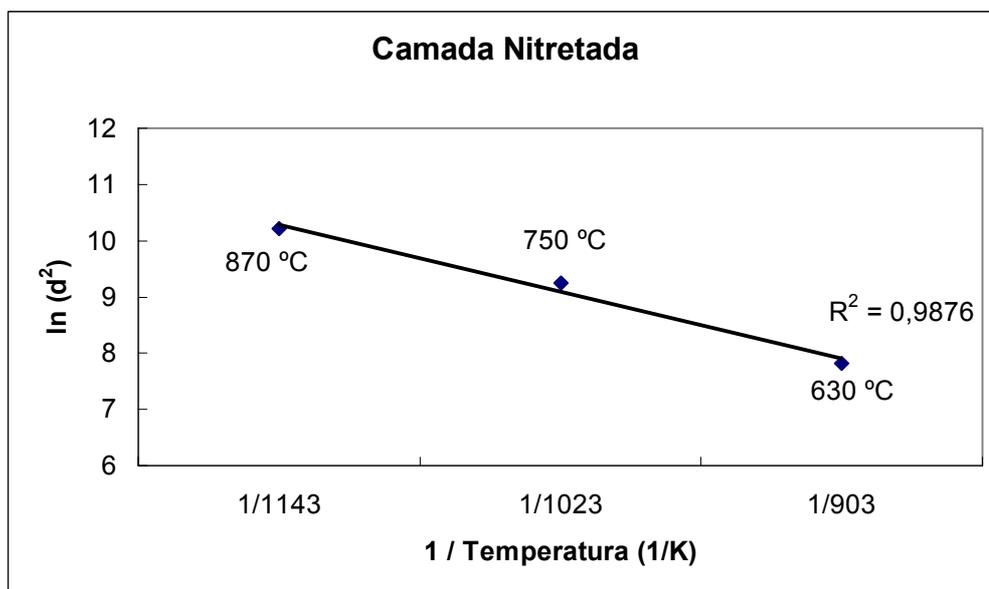


Figura 5.73: Espessura da camada nitretada ($\ln d^2$) vs Temperatura de nitreção (1/T) para 3 h de processamento.

Com base nos diagramas das Figuras 5.72, 5.73 e 5.74, pode-se estimar o valor de Q_d , ou seja, da energia de ativação para a difusão. Este valor representa a energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos. Os valores calculados de Q_d nos diferentes diagramas são apresentados na Tabela 5.14.

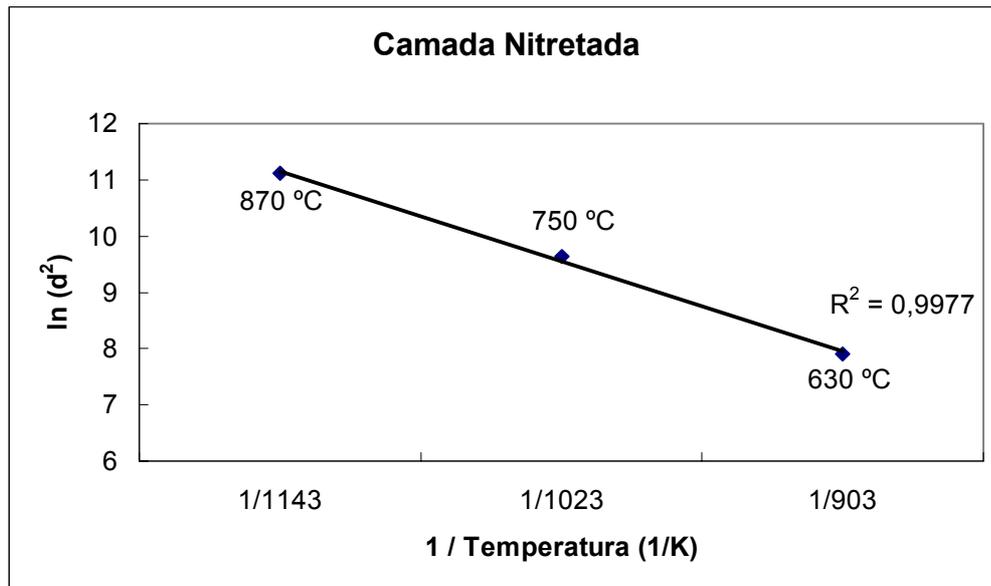


Figura 5.74: Espessura da camada nitretada ($\ln d^2$) vs Temperatura de nitretação ($1/T$) para 5 h de processamento.

Tabela 5.14: Valor calculado para Q_d .

Diagrama	Q_d (kJ/mol)
Figura 6.76 - 1h	132
Figura 6.77 - 3h	179
Figura 6.78 - 5h	274

Os valores encontrados para os diferentes tempos de nitretação diferem muito, o que denota a possível existência de fatores não considerados. A utilização da proporcionalidade entre a variável d^2 e o coeficiente de difusão (D), para um mesmo

tempo de processamento, é baseada na equação 2.8. Esta equação é, na verdade, uma simplificação e por isto deixa de considerar alguns parâmetros que podem estar gerando as diferenças citadas. Dentre estes parâmetros destacam-se:

- Variação do gradiente de concentração ao longo do processo de difusão – No início do processamento a plasma, a concentração de nitrogênio na superfície é alta e tem-se, portanto, um elevado gradiente de concentração. Pela observação da segunda lei de Fick, a qual relaciona a variação da concentração com o tempo, expressa pela equação (2.7 b) da página 27, é fácil perceber que com o decorrer do tempo de nitretação, ocorre uma diminuição deste gradiente;
- Modificação da estrutura na qual o processo de difusão ocorre – o coeficiente de difusão de um átomo variar em função do tipo de estrutura onde difunde. No início do processo, o nitrogênio difunde pela matriz de um aço inoxidável austenítico (Fe – γ). Com o crescimento da camada isto não pode mais ser considerado, pois agora a difusão ocorre na nova fase formada. O coeficiente de difusão ao longo desta nova estrutura é menor do que o da matriz original;
- Alteração na forma predominante de difusão – os movimentos dos átomos nos sólidos podem ocorrer no interior dos cristais (difusão volumétrica), na superfície de amostras metálicas (difusão superficial) e nos contornos entre cristais (difusão em contorno de grão). Devido à estrutura progressivamente mais aberta encontrada nos contornos de grão e nas superfícies externas, é bastante razoável que os movimentos dos átomos devam ocorrer com maior facilidade nas superfícies livres, com maior dificuldade em regiões de contorno e menos facilmente ainda no interior dos cristais. Com os movimentos bastante rápidos dos átomos nas superfícies livres, a difusão superficial desempenha um importante papel num grande número de fenômenos metalúrgicos. Entretanto, a difusão em contorno de grão é de interesse mais imediato, porque, numa amostra metálica normal, a área de contorno de grão é muitas vezes maior que a da superfície. Além disso, os contornos de grão formam uma rede por toda a amostra. É esta a última propriedade que freqüentemente provoca grandes erros

nas medições dos coeficientes de difusão volumétrica. Quando a difusividade de um metal é medida em amostras policristalinas, os resultados usualmente representam o efeito conjunto de difusão volumétrica e em contorno de grão. Portanto, o que se obtém é a difusividade aparente que pode não corresponder nem ao coeficiente volumétrico nem ao coeficiente de difusão em contorno de grão. Entretanto, sob certas condições, a componente do contorno de grão pode ser pequena, de forma que a difusividade aparente é igual à volumétrica. Por outro lado, se as condições forem adequadas, a componente de contorno de grão pode ser tão grande que a difusividade aparente diverge consideravelmente da difusividade volumétrica.

Todos esses parâmetros tendem a aumentar o valor da energia de ativação (Q_d) com o aumento do tempo. Dentre esses, os que melhor justificam esta alteração, são os dois últimos. A substituição da estrutura original (Fe – γ) por uma estrutura formada por nitretos de forma compacta e densa ficou evidenciada com o aumento do tempo para as amostras nitretadas a 630 °C. Já a alteração na forma de difusão se enquadra para todas as temperaturas de processamento, pois, independente desta, ocorre aumento no diâmetro médio de grão com o aumento do tempo. O aumento do diâmetro médio de grão tem como consequência uma diminuição da área correspondente a contorno de grão. Com esta redução, a parcela correspondente à difusão em contorno de grão diminui, tornando a difusão volumétrica o mecanismo predominante para altas temperaturas o que, conforme discutido, torna o movimento atômico mais difícil e, portanto, aumenta a energia de ativação.

A energia de ativação para a difusão em ambiente de plasma também foi determinada em outros trabalhos. No trabalho de Menthe & Rie (1999) determinou-se um valor de 107 kJ/mol e no trabalho de Zagonel *et al* (2006) um valor de 165 kJ/mol. Em ambos os trabalhos a máxima temperatura empregada foi de 500 °C.

5.2.4.3 – Variação de massa

O efeito da temperatura na variação de massa das amostras nitretadas nas diversas temperaturas é apresentado na Figura 5.75. Verifica-se que o ganho de massa

das amostras nitretadas aumenta com o aumento do tempo e da temperatura. Este comportamento corrobora com os resultados de crescimento da camada nitretada.

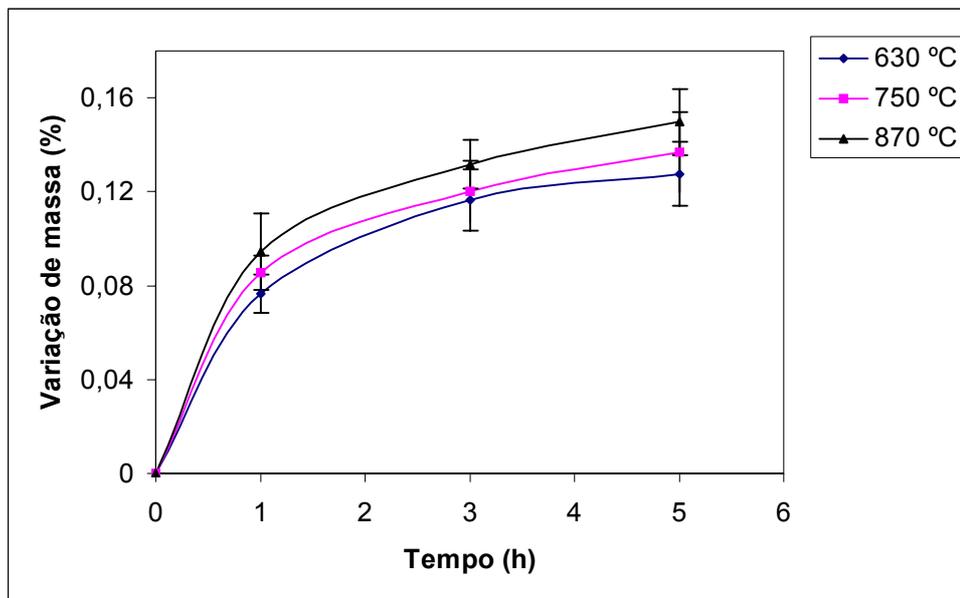


Figura 5.75: Variação percentual de massa. Efeito da temperatura.

5.2.4.4 - Microdureza

Na Figura 5.76 é apresentado o comportamento da microdureza em relação à temperatura para os três tempos de processamento analisados. Para todas as condições, o aumento da temperatura causa uma diminuição nos valores da microdureza acompanhada por um acréscimo na espessura da camada modificada. O decréscimo dos valores de microdureza ocorre devido à diminuição da concentração de nitrogênio na camada e conseqüentemente, formação de diferentes fases e quantidades de fases. Outro fator importante é que, com o aumento da temperatura, os precipitados são maiores e em menor número, como comentado no trabalho de Borges *et al* (2004). Isto leva ao aumento da distância média entre os precipitados e conseqüentemente facilita o movimento das discordâncias e, desta forma, a dureza diminui. Já o aumento da profundidade de endurecimento é associado a maior difusividade do nitrogênio no material.

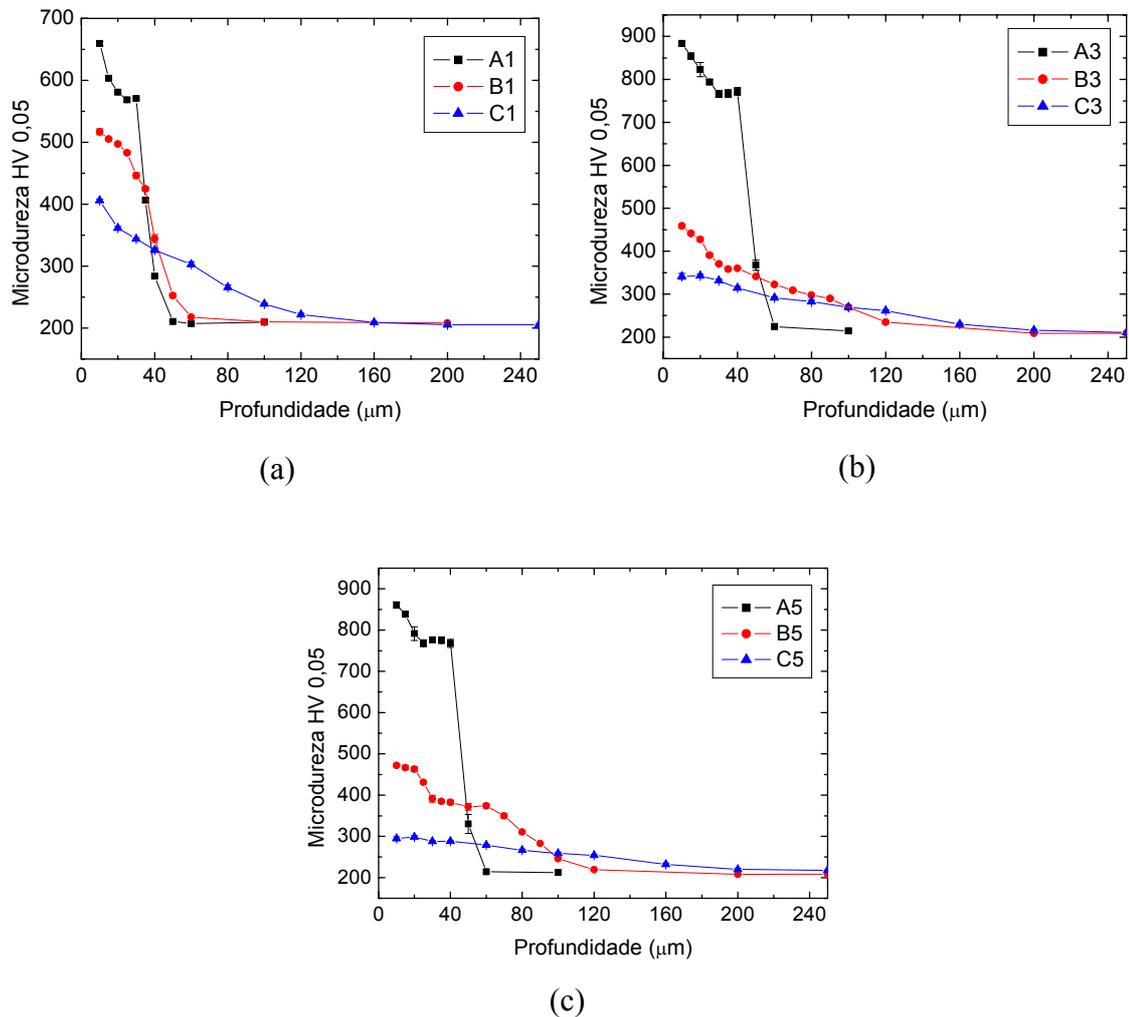


Figura 5.76: Perfil de microdureza Vickers. Efeito da temperatura em diferentes tempos de nitretação. (a) 1h, (b) 3h e (c) 5h.

5.2.5 – Resumo das Principais Observações Referentes ao Processamento a Plasma em Temperaturas Elevadas

De modo a deixar mais evidenciadas as contribuições do trabalho referentes ao processamento a plasma em temperaturas elevadas, faz-se uma explanação de algumas características e comportamentos observados. Quando possível, esses foram comparados a de outros trabalhos publicados os quais utilizaram temperaturas usuais de tratamento.

- *Para todas as condições de processamento tem-se um gradiente de concentração de nitrogênio entre a superfície e o interior das camadas.*

Embora não tenha sido realizada análise quantitativa de nitrogênio, esta característica foi avaliada pelo estudo qualitativo baseado na formação e / ou quantidade relativa das fases nas diferentes profundidades de camada. Trabalhos realizados em temperaturas menores também relatam este comportamento. No trabalho de Larisch *et al* (1999) os processamentos foram realizados nas temperaturas de: 250, 300, 350, 400 e 450 °C e no trabalho de Menthe & Rie (1999) na temperatura de 450 °C.

- *Existem variações microestruturais na camada nitretada associadas ao gradiente de nitrogênio.*

A concentração de nitrogênio na camada influencia no tipo de precipitado que será formado, sendo que alguns destes apresentam morfologia definida. A austenita expandida (γ_N) apresenta aspecto poroso e irregular após ataque químico, o nitreto de cromo de duas formas; precipitação descontínua ou precipitação contínua. Como a quantidade de nitrogênio ao longo da camada varia, distribuições distintas são encontradas.

- *A concentração de nitrogênio na superfície varia em função do tempo, sendo também dependente da temperatura de processamento empregada.*

Nos processamentos realizados a 630 °C, observa-se uma elevação da concentração de nitrogênio com o aumento do tempo de nitretação de 1 para 3 h. Para 1 h houve formação, além do nitreto de cromo (CrN), da austenita expandida (γ_N) que possui 10 at % N (GONTIJO *et al*, 2004). Com o aumento do tempo para 3 h ocorre a formação do nitreto de ferro ($Fe_4N - \gamma'$) com 20 at % N (GONTIJO *et al*, 2004). A formação ou aumento da quantidade de fases ricas em nitrogênio com o acréscimo do tempo de nitretação também foi relatada nos trabalhos de FOSSATI *et al*, 2006; LIANG *et al*, 2006. Fossati *et al* (2006) nitretaram a 430 °C por tempos de até 5 h e evidenciaram o aumento da quantidade da austenita expandida (γ_N). Liang *et al* (2006) constataram que a austenita expandida (γ_N) aumenta em quantidade com o tempo em nitretações realizadas a 420 °C e tempos de até 44 h.

Para temperaturas elevadas (750 e 870 °C), com o aumento do tempo formam-se fases cada vez mais pobres em nitrogênio ($\gamma_N \Rightarrow \gamma$) e as quantidades de nitretos de cromo não variam significativamente na superfície das amostras. Dentro da literatura pesquisada, este comportamento não foi relatado. Conforme descrito nas discussões anteriores, acredita-se que este esteja associado ao aumento da solubilidade da matriz, a maior difusividade do nitrogênio para estas condições, além da estabilidade das fases formadas. Com isso tem-se a formação de camadas mais espessas, porém, com menores teores de nitrogênio.

Para o estudo do efeito da temperatura nas fases formadas, avaliaram-se os resultados para tempos de processamento fixos. Com esta avaliação, concluiu-se que o aumento da temperatura induz à formação de menores quantidades de nitreto de cromo e não formação dos nitretos de ferro da superfície das amostras. Este comportamento deve estar associado ao aumento da solubilidade da matriz, a maior difusividade do nitrogênio, além da estabilidade das fases formadas. Esta característica difere da relatada em pesquisas empregando temperaturas mais baixas, onde o aumento da temperatura propicia a formação de maiores quantidades de nitretos de ferro e de cromo, além da transformação da fase γ_N na fase γ' , mais rica em nitrogênio (LIANG, 2003; SOUZA *et al*, 2004, BORGIOLO *et al*, 2005). No trabalho de Liang (2003), a análise foi realizada para um tempo de 4 h nas temperaturas de 360, 400, 420, 450 e 465 °C e 2 h para temperaturas de 485, 520 e 540 °C. Souza *et al* (2004) avaliaram as temperaturas de 400, 450, 500 e 550 °C por um período de 4 h e Borgioli *et al* (2005) as temperaturas de 400, 430, 450, 470 e 500 °C durante 5 h.

- *O crescimento da camada nitretada, a partir de certo tempo de processamento, se dá à custa do nitrogênio já incorporado na superfície da amostra.*

Este fenômeno foi observado em todas as temperaturas empregadas. Para 630 °C, notou-se o empobrecimento da superfície na transição de 3 para 5 h. Para as demais temperaturas esse foi notado já na passagem de 1 para 3 h.

Para as temperaturas de 630 e 750 °C, acredita-se que a difusão de nitrogênio já incorporado na amostra se deva à formação de uma camada superficial de nitretos densa e compacta a qual torna o processo predominantemente térmico. Já para a temperatura

de 870 °C, esta característica deve estar associada a grande difusividade do nitrogênio para esta temperatura.

- *Quando do uso de atmosferas ricas em nitrogênio, a presença da zona de difusão na camada nitretada, bem como seu crescimento, é dependente da temperatura empregada.*

Baixa temperatura de nitretação e conseqüentemente baixa solubilidade de nitrogênio na matriz e coeficiente de difusão, dificultam a formação da camada de difusão. O aumento da temperatura de tratamento, associado ao aumento da solubilidade de nitrogênio na liga e do coeficiente de difusão, propicia a formação da camada nitretada.

- *Para temperaturas elevadas, o crescimento da camada de compostos respeita o comportamento difusivo, ou seja, é proporcional a raiz quadrada do tempo.*

Na nitretação a plasma, utilizando temperaturas na faixa de 360 a 580 °C, o crescimento da camada de compostos é tido como não difusivo. Este comportamento foi observado no trabalho de Gontijo *et al* (2004) para processamento realizado a 580 °C. Na presente pesquisa, para os tratamentos realizados a 630 °C confirmou-se a não difusividade do crescimento da camada composta. Uma das formas de justificar esta característica é baseada no modelo de Kölbel (EDENHOFER, 1974a). Segundo este modelo, o crescimento da camada é associado à formação de nitretos no estado vapor e condensação na superfície do cátodo (amostra). No início do processo, a concentração de Fe na superfície da amostra é muito elevada, o que leva à formação imediata de grande quantidade de nitretos na superfície da amostra. Com o decorrer do tempo de nitretação, a concentração relativa de Fe na superfície diminui, pois a mesma fica recoberta por uma camada de nitretos, causando então uma diminuição na taxa de crescimento. Porém, independente do modelo de Kölbel, é sabido que com o crescimento da camada de compostos ocorre uma redução no gradiente de nitrogênio, levando à desaceleração do crescimento da camada, ou seja, a velocidade diminui com a diminuição do gradiente de concentração. Outra explicação para a desaceleração do crescimento da camada é a variação do coeficiente de difusão do nitrogênio devido à formação dos compostos na camada.

Para os processamentos realizados em temperaturas elevadas (750 e 870 °C) observou-se que o crescimento da camada composta passa a ser difusivo. Isto também pode ser justificado pelo modelo de Kōlbel, pois para estas temperaturas, em todos os tempos estudados, não houve total recobrimento da superfície por nitretos e, por conseguinte, não se extinguiu totalmente a concentração de Fe na superfície. Outra forma de explicação pode ser dada levando-se em consideração o aumento da solubilidade de nitrogênio na liga e do coeficiente de difusão do nitrogênio. Esta alteração nas características do processamento possibilita que o nitrogênio difunda mais rapidamente sem que ocorra a formação de uma estrutura compacta e densa de nitretos sobre a superfície do material, o que, conforme discutido, trabalharia como uma barreira à entrada do nitrogênio.

- *Os valores estimados experimentalmente para o coeficiente de difusão do nitrogênio no aço ISO 5832-1 para as temperaturas de 750 e 870 °C são, respectivamente, $9,34 \times 10^{-13}$ e $3,17 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.*

Estes valores possuem ordem de grandeza equivalente a outros citados na literatura (WERT, 1950; GRIEVESON & TURKDOGAN, 1964; KINDLIMANN & ANSELL, 1970; KÜHL, 1991).

- *A energia de ativação para a difusão (Q_d) no processamento a plasma apresenta variações em função do tempo de processamento.*

Acredita-se que esta variação se deva, principalmente, à alteração na forma predominante de difusão. Com o aumento do tempo, devido ao crescimento de grão, a parcela correspondente à difusão volumétrica ganha maior relevância.

- *O ganho de massa das amostras nitretadas é função tanto do tempo quanto da temperatura de processamento.*

Dentro da literatura pesquisada não foi encontrado nenhum trabalho que tenha realizado tal análise. Os resultados da presente pesquisa indicam que para temperaturas mais baixas (630 °C) o ganho de massa é rápido no início do processo tendendo a estacionar com o decorrer do tempo. Para temperaturas mais elevadas (750 e 870 °C) o ganho também é rápido no início do processo tendo sua taxa de crescimento diminuindo

com o tempo, porém sem tendência de estabilizar. Este comportamento foi associado ao aumento da solubilidade e do coeficiente de difusão do nitrogênio na matriz, impossibilitando a formação de uma camada densa e compacta de nitretos na superfície das amostras.

- *O perfil de microdureza da camada nitretada é dependente do tempo e da temperatura de processamento.*

Para todas as condições analisadas, o endurecimento da camada nitretada é mais efetivo, e tende a um valor constante, ao longo da região correspondente à zona de compostos.

Para a temperatura de 630 °C, observa-se uma elevação dos valores de microdureza e ampliação da profundidade de endurecimento com o aumento do tempo de 1 para 3h de nitretação. Os acréscimos dos valores de microdureza e da profundidade de endurecimento estão associados, respectivamente, ao aumento da concentração de nitrogênio na camada e à difusão do nitrogênio em profundidade. A elevação de dureza com o decorrer do tempo de nitretação também foi relatada por outros pesquisadores (SOUZA *et al*, 2004; FOSSATI *et al*, 2006; LIANG *et al*, 2006). No trabalho de Souza *et al* (2004), foram apresentados resultados de nitretação a 500 °C por períodos de 3 e 4 h. Fossati *et al* (2006) realizaram a nitretação a 430 °C com análises de microdureza nos tempos de: 1; 2; 3,5 e 5 h. Liang *et al* (2006) avaliaram a microdureza nos tempos de 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 7 e 12 h para amostras nitretadas em 420 °C.

Para temperaturas elevadas (750 e 870 °C), o comportamento descrito para 630 °C não se repete. O aumento do tempo leva à obtenção de menores valores de microdureza. Dentro da literatura pesquisada, para nitretação a plasma, este comportamento não foi relatado. Conforme descrito nas discussões anteriores acredita-se que este esteja associado ao aumento da solubilidade da matriz, a maior difusividade do nitrogênio para estas condições e o tamanho e dispersão dos precipitados.

Considerando-se os mesmos tempos de processamento, e comparando-se os valores de microdureza nas diferentes temperaturas, pode-se concluir que o aumento da temperatura promove a diminuição dos valores de microdureza. Esta característica difere da relatada em pesquisas empregando temperaturas mais baixas onde o aumento da temperatura leva ao maior endurecimento da camada nitretada (LIANG, 2003;

BORGIOLI *et al*, 2005). No trabalho de Liang (2003), amostras nitretadas por 4 h tiveram a microdureza avaliada nas temperaturas de 350, 370, 385, 390, 395, 400, 420, 430, 450 e 490 °C. Borgioli *et al* (2005) avaliaram, para as temperaturas de 400, 430, 450, 470 e 500 °C, amostras nitretadas por 5h.

- *A ocorrência de fase α (Fe-Ni) na camada nitretada se deve ao empobrecimento de cromo como consequência da precipitação do CrN.*

A precipitação do nitreto de cromo leva a um empobrecimento deste elemento na matriz. Tal fato foi confirmado por análises de EDS. A composição química resultante na matriz justifica a formação da fase α (Fe-Ni).

Outros trabalhos (GONTIJO *et al*, 2005; LIANG *et al*, 2001; COLLINS *et al*, 1995) relatam a presença desta fase e também justificam sua presença devido à perda de cromo da matriz proveniente da precipitação do nitreto de cromo (CrN).

- *A morfologia da precipitação de nitreto de cromo é dependente da concentração de nitrogênio da região onde ocorre.*

A presença de nitreto de cromo na camada nitretada de aços inoxidáveis nitretados em temperaturas acima dos 500 °C é consenso da maioria dos pesquisadores (SUNDARARAMAN *et al*, 1987; LARISCH *et al*, 1999; MENTHE & RIE, 1999; LIANG, 2003; SOUZA *et al*, 2004), porém pouco se fala de sua morfologia. Isto provavelmente se deva ao fato de que para temperaturas de nitretação baixas a camada de compostos seja bastante compacta, não possibilitando a visualização de aspectos morfológicos.

Os resultados dos tratamentos realizados no presente trabalho permitiram uma análise da morfologia da precipitação do nitreto de cromo. Foram identificados por DRX dois tipos de nitretos: o CrN e o Cr₂N. O nitreto de cromo (CrN) tem sua morfologia associada a dois fatores: temperatura e concentração de nitrogênio, podendo apresentar dois aspectos morfológicos: precipitados descontínuos e precipitados contínuos. A precipitação descontínua ocorre em regiões de maior concentração de nitrogênio. O aspecto morfológico é condizente com a perlita dos aços carbono, apresentando aspecto lamelar. Para condições de menor concentração de nitrogênio,

ocorre a precipitação contínua de CrN. A precipitação contínua apresenta morfologia de agulhas que formam ângulos de aproximadamente 60° entre si.

A formação de nitreto de cromo (Cr₂N) foi observada apenas para a temperatura de 870 °C e em regiões de baixa concentração de nitrogênio. Acredita-se que os fatores associados à formação deste nitreto sejam: a temperatura (estabilidade do nitreto - Figura 3.8, pág. 78) e a concentração de nitrogênio. A precipitação de Cr₂N se deu exclusivamente com morfologia condizente com a precipitação contínua, cujo aspecto é o mesmo da precipitação de CrN.

5.3 – TRATAMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO

Diferente da nitretação, onde há intensa precipitação de nitretos de cromo que elevam marcadamente a dureza e que, entretanto, podem afetar negativamente a resistência à corrosão do aço, o tratamento de solubilização visa à obtenção de uma microestrutura isenta de precipitados. Adicionalmente, este tratamento leva à formação de camadas com elevado nível de tensões residuais de compressão, benéficas, entre outras, para aplicações sujeitas a corrosão sob tensão e / ou fadiga, como no caso de implantes biológicos.

Para a presente pesquisa, o objetivo foi obter uma estrutura completamente austenítica, isenta de precipitados, mantendo o nitrogênio introduzido na nitretação em solução sólida no material.

5.3.1 – Definição das Condições de Nitretação a Serem Solubilizadas

Seguindo os critérios adotados e apresentados na secção 4.4 procedeu-se a escolha das condições a serem solubilizadas.

Para a temperatura de 630 °C a condição escolhida foi a condição A3. A escolha baseou-se no fato desta apresentar maior espessura de camada em relação à condição A1 e o fato de seus resultados, para um menor tempo de processamento, serem similares aos da condição A5. A escolha da condição de processamento para a temperatura de 750 °C foi realizada com os mesmos critérios anteriores, sendo então escolhida a condição B3.

Todas as condições de processamento realizadas a 870 °C resultaram em camadas nitretadas bastante espessas. Desta forma a escolha da condição a ser solubilizada baseou-se no tamanho de grão obtido. As condições C3 e C5 promoveram grande crescimento de grão, ver Tabela 5.12, os quais, com a etapa de solubilização, tenderiam a aumentar ainda mais. Como tamanhos de grãos excessivos prejudicam as propriedades mecânicas do material, a condição escolhida foi a condição C1.

5.3.2 – Estudo dos Parâmetros de Solubilização

Conforme discutido na secção 3.3.2, a melhor maneira de se chegar aos parâmetros ideais de solubilização é a realização de tratamentos térmicos preliminares. Desta forma, os estudos foram conduzidos em duas etapas: definição da temperatura e definição do tempo de solubilização, conforme descrito na secção 4.4.

5.3.2.1 – Definição da temperatura de solubilização

Para a definição da temperatura de solubilização realizaram-se experimentos para a condição C1 empregando-se um tempo fixo de 1 h nas três temperaturas escolhidas: 1040, 1120 e 1200 °C.

A solubilização realizada a 1040 °C (condição C1A) não alcançou o objetivo previsto. Conforme verifica-se na Figura 5.77 a camada nitretada não foi totalmente solubilizada. No entanto é possível visualizar que a camada teve alterações em relação a condição somente nitretada (condição C1 – Figura 5.46). Percebe-se uma diminuição da espessura da camada de compostos aliada a uma maior quantidade de precipitação contínua de CrN, fatos que evidenciam a difusão do nitrogênio para o interior da amostra. O aparecimento da precipitação contínua em substituição à descontínua leva a uma melhor distribuição do Cr na matriz. Análise por EDS próxima à precipitação contínua confirma este fato. A Tabela 5.15 apresenta os valores de composição química obtidos levando-se em conta apenas os principais elementos formadores do aço em estudo.

Para a solubilização realizada segundo a condição C1B novamente não se atingiu o objetivo buscado. A micrografia para esta condição é apresentada na Figura 5.78. Embora a camada mostre evidências de maior decomposição das fases originais quando comparada com a solubilização segundo a condição C1A, ainda é

percebido forte ataque intergranular em contorno de grão, indicando precipitação de fases ricas em cromo próximas a esta região (indicação B na Figura 5.78). Percebe-se, ainda, a existência de precipitados no interior dos grãos (indicação A na Figura 5.78).

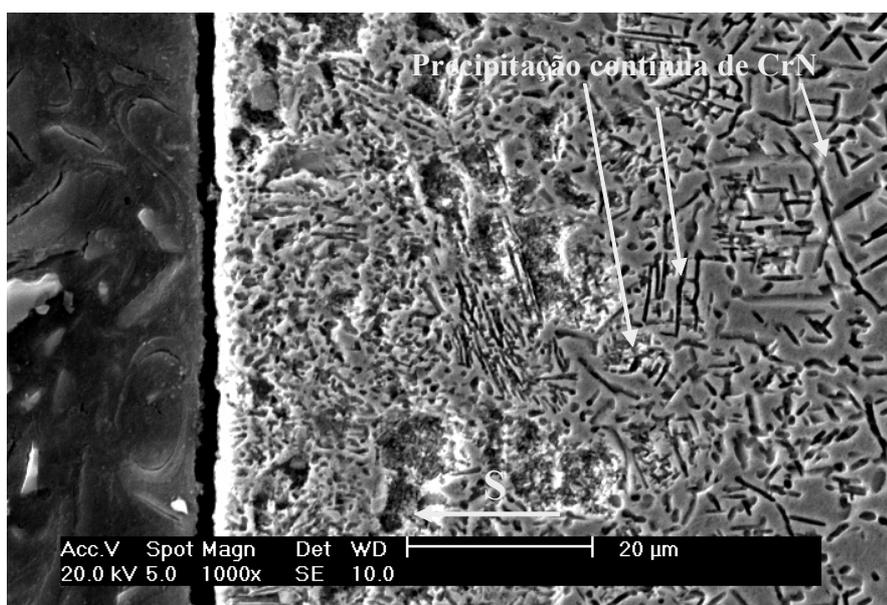


Figura 5.77: Micrografia da condição C1A. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Tabela 5.15: Composição química da matriz localizada próxima à precipitação contínua de CrN (condição C1A).

Elemento	% em peso
Cr	12,65
Ni	17,29
Fe	Balanço

Análise por EDS próxima aos precipitados formados no interior dos grãos para a condição C1B indica uma maior proximidade com a composição original do material (ver Tabela 5.16).

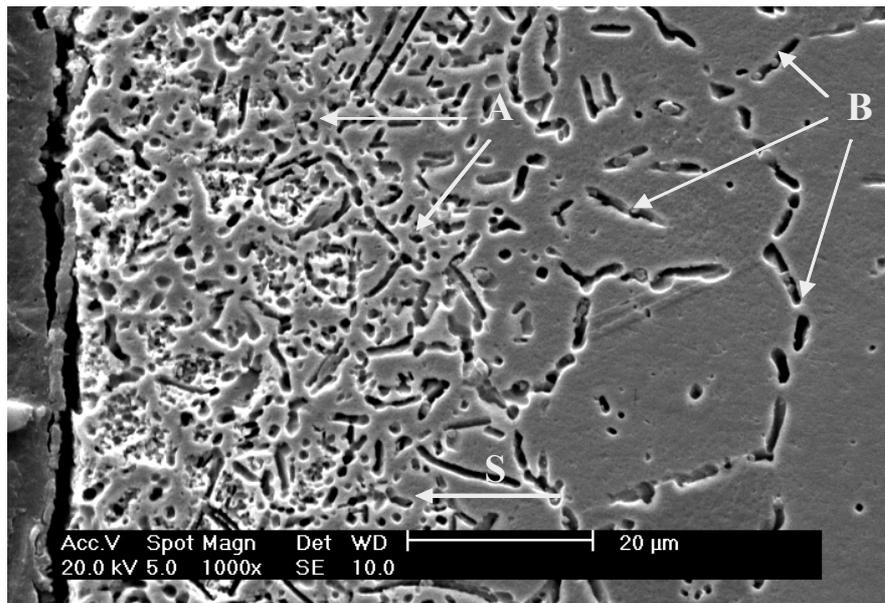


Figura 5.78: Micrografia da condição C1B. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

A – Precipitados no interior dos grãos; B – Ataque intergranular.

Tabela 5.16: Composição química da matriz localizada próxima a precipitados formados no interior dos grãos (condição C1B).

Elemento	% em peso
Cr	16,14
Ni	15,88
Fe	Balanço

A solubilização realizada segundo a condição C1C atingiu plenamente o objetivo proposto, ou seja, após o tratamento todos os compostos desapareceram permanecendo uma estrutura 100% austenítica. A micrografia obtida para a solubilização segundo a condição C1C é apresentada na Figura 5.79.

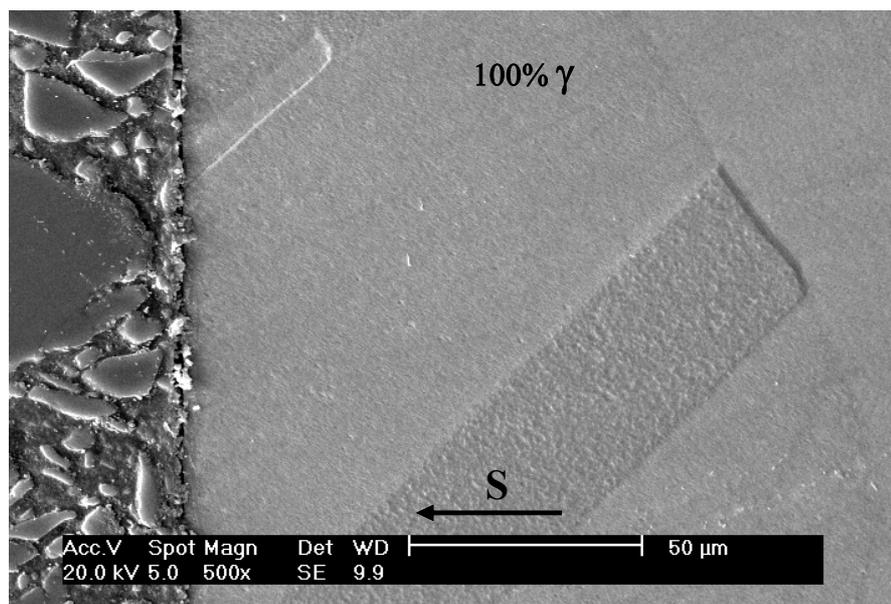


Figura 5.79: Micrografia da condição C1C. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Para a condição C1C realizou-se também análise por DRX cujo difratograma é apresentado na Figura 5.80. O resultado corrobora com a presença de 100% de austenita.

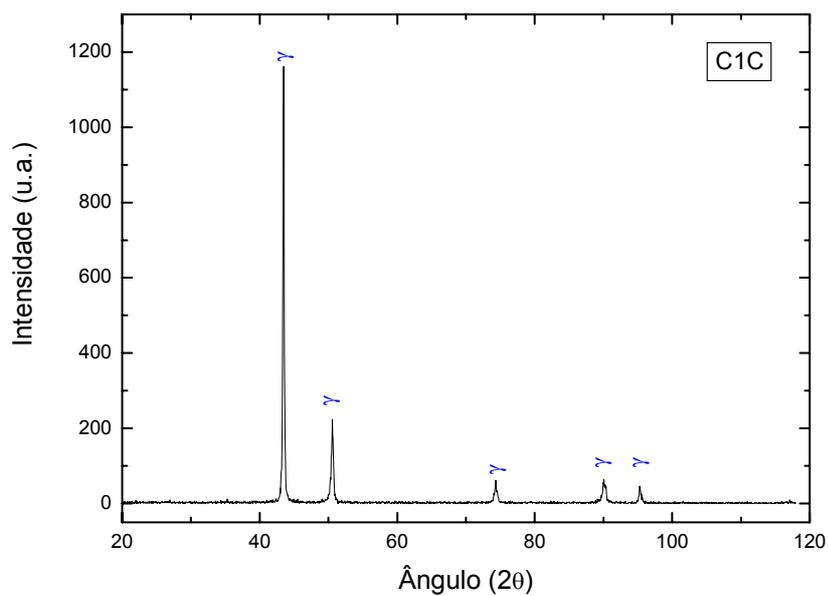


Figura 5.80: Difratograma obtido para a condição C1C.

A composição química baseada nos principais elementos formadores do aço estudado foi obtida por EDS para profundidades de 10 e 30 μm . Estes resultados são apresentados na Tabela 5.17 e condizem com a composição original do material, o que mais uma vez confirma o sucesso da solubilização segundo a condição C1C.

Tabela 5.17: Composição química da matriz (condição C1C).

Elemento	% em peso	
	10 μm	30 μm
Cr	18,45	18,23
Ni	16,64	16,65
Fe	Balanço	Balanço

Os resultados apresentados evidenciam um aumento da solubilidade de nitrogênio na matriz com o aumento da temperatura. De modo a confirmar este comportamento, foi levantada uma curva de solubilidade de nitrogênio com a temperatura. Esta curva foi obtida utilizando o programa ThermoCalc^{®7} e é apresentada na Figura 5.81.

O efeito da temperatura de solubilização também pode ser avaliado pelas modificações nos valores de microdureza da camada nitretada. Na Figura 5.82 é apresentado um comparativo dos perfis de microdureza da condição nitretada (condição C1) com os obtidos para as diferentes temperaturas estudadas. Verifica-se que o aumento da temperatura leva a uma diminuição dos valores de microdureza acompanhado de uma maior profundidade de camada modificada. Isto se deve não somente ao aumento da solubilidade como também ao maior coeficiente de difusão do nitrogênio. Percebe-se ainda que, com o aumento da temperatura de solubilização (observar condição C1C na Figura 5.82), existe uma tendência à formação de uma camada modificada com valores de microdureza estáveis. A elevação dos valores de microdureza em relação a condição F se deve a presença do nitrogênio em solução sólida na austenita. Para esta condição em específico o teor de nitrogênio, com base na

⁷ Programa de cálculos termodinâmicos que permite obter diagramas de fase e avaliar as tendências de transformação dos sistemas estudados.

Figura 5.81, deve estar abaixo de 0,6% em peso garantindo uma condição livre de precipitados.

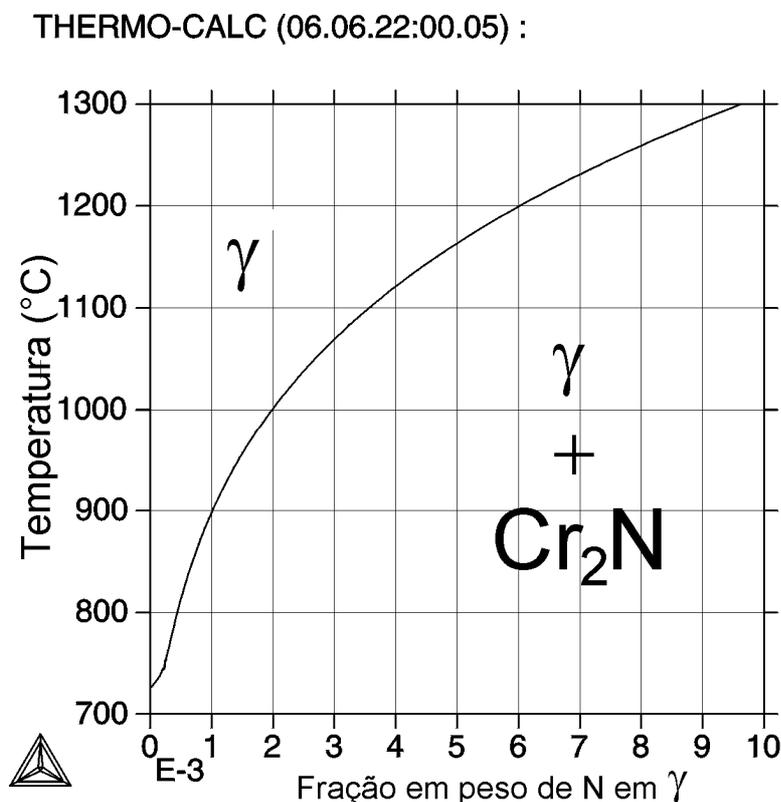


Figura 5.81: Limite de solubilidade do nitrogênio na austenita com relação à precipitação de nitretos para o aço ISO 5832-1.

A avaliação dos resultados apresentados nesta secção permite definir 1200 °C como temperatura a ser empregada no tratamento de solubilização.

5.3.2.2 – Definição do tempo de solubilização

O estudo para a definição do tempo foi realizado separadamente para as três condições escolhidas para a solubilização. O tempo de solubilização ideal foi definido como sendo o menor tempo de tratamento que garante a total dissolução dos nitretos e conseqüentemente uma camada modificada constituída por 100% austenita.

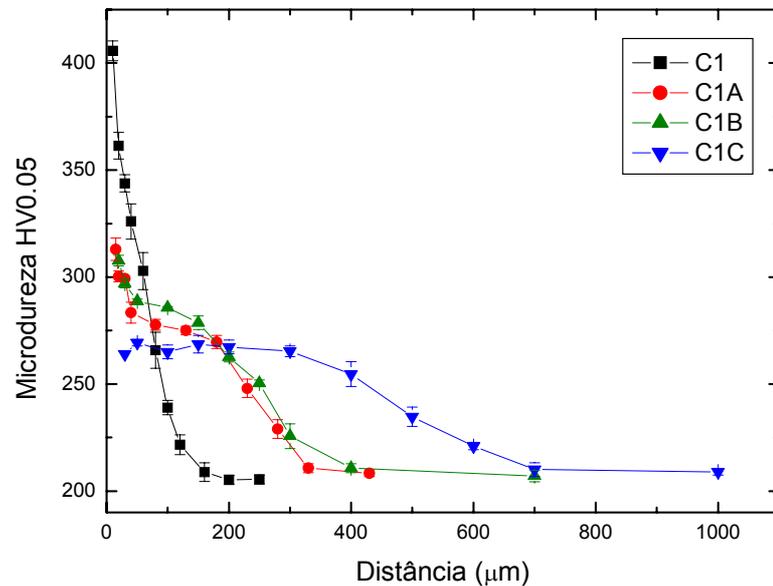


Figura 5.82: Efeito da temperatura de solubilização nos valores de microdureza da condição C1.

5.3.2.2.1 – Estudo do tempo de solubilização para a condição A3

A solubilização realizada por 15 min (condição A3F) não promoveu a perfeita solubilização da camada nitretada. A Figura 5.83 apresenta a micrografia obtida. Nela é possível verificar a existência de precipitados finamente dispersos próximos à superfície da amostra. Um ataque mais intenso (maior tempo de ataque) sobre a micrografia obtida confirma a existência de precipitados a base de cromo, pois ocorre ataque intergranular em contorno de grão (Figura 5.84).

Com o aumento do tempo de solubilização para 30 min (condição A3E) o objetivo buscado na solubilização foi alcançado, ou seja, obteve-se uma estrutura livre de precipitados a qual pode ser vista na Figura 5.85.

De maneira a verificar a possível existência de fases precipitadas a base de cromo realizou-se ataque intenso sobre a micrografia obtida (Figura 5.86). Não houve ocorrência de ataque intergranular em contorno de grão. Por fim, foi realizada análise por DRX cujo difratograma é apresentado na Figura 5.87. Os resultados indicam a presença de 100% de austenita.

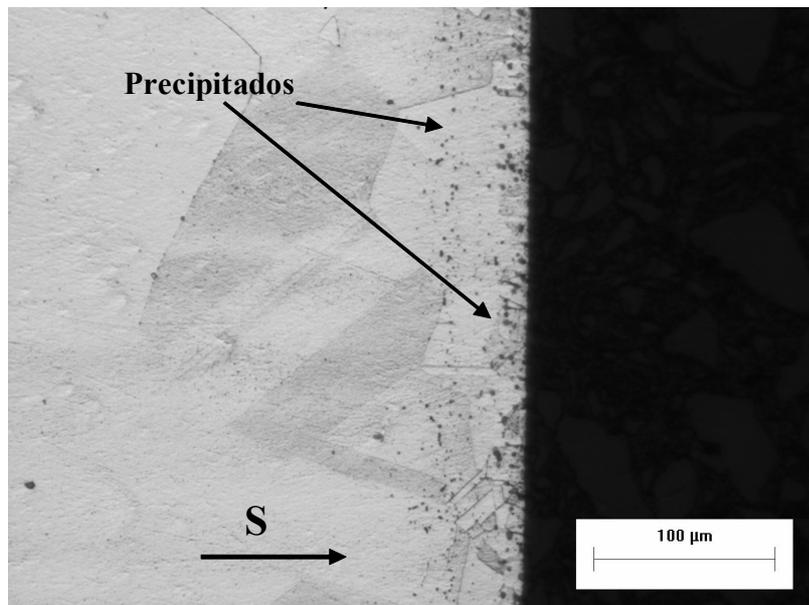


Figura 5.83: Micrografia da condição A3F. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

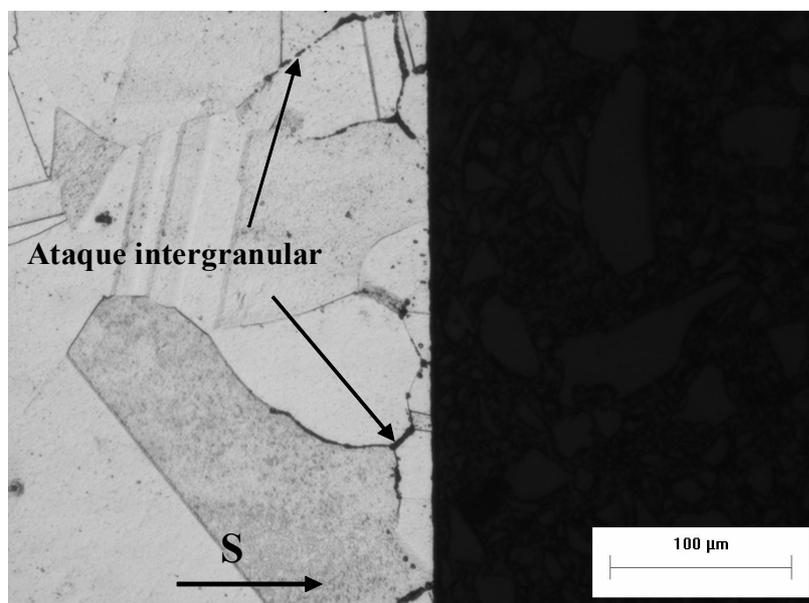


Figura 5.84: Micrografia da condição A3F (ataque intenso). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

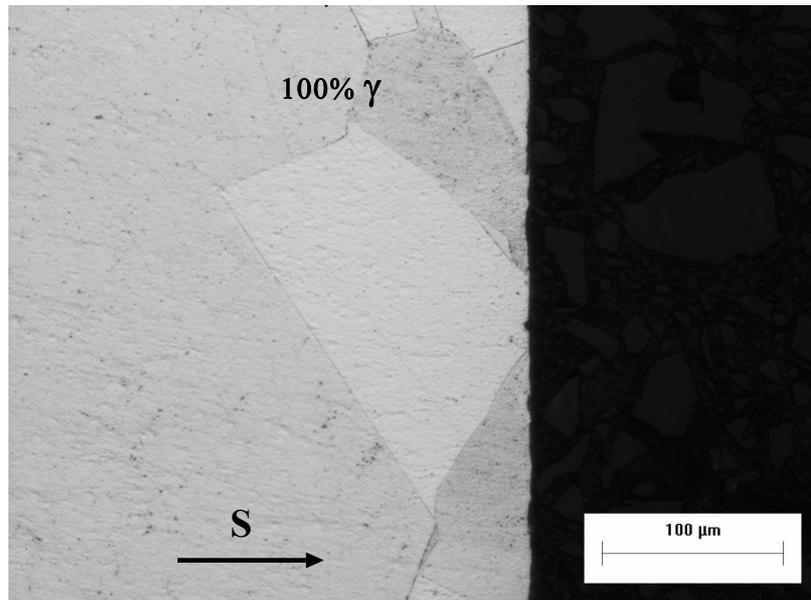


Figura 5.85: Micrografia da condição A3E. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

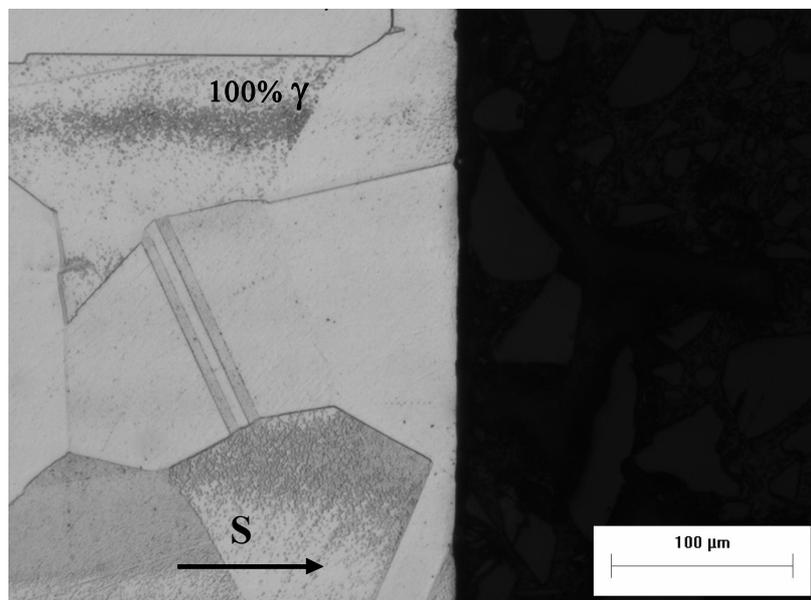


Figura 5.86: Micrografia da condição A3E (ataque intenso). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície. As alterações observadas na coloração dos grãos se devem à diferença de orientação cristalográfica.

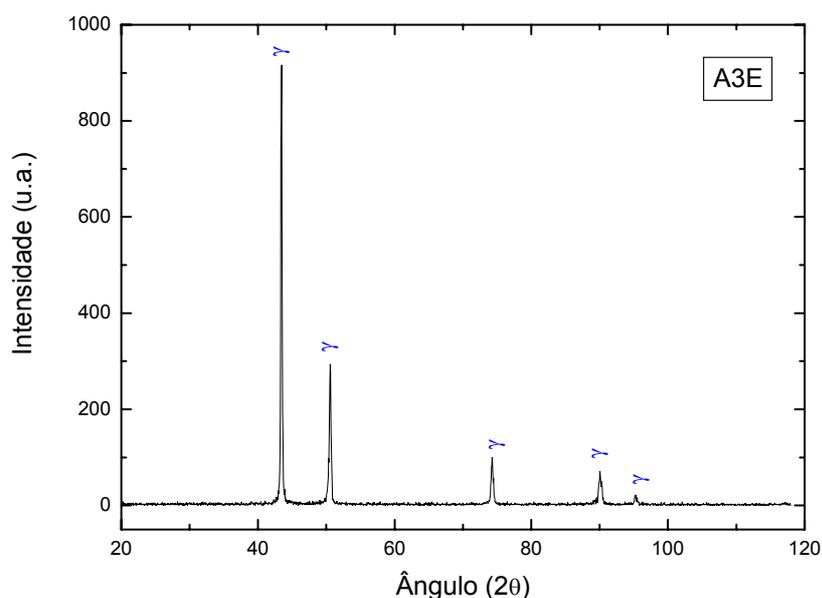


Figura 5.87: Difratograma obtido para a condição A3E.

O aumento do tempo de solubilização promove modificações nos valores de microdureza da camada nitretada. Na Figura 5.88 é apresentado um comparativo dos perfis de microdureza da condição nitretada (condição A3) com os obtidos para os diferentes tempos estudados. Verifica-se que o aumento do tempo leva à diminuição dos valores de microdureza, acompanhada de uma maior profundidade de endurecimento. Isto se deve à difusão do nitrogênio para o interior da amostra, causando uma diminuição da concentração superficial e dissolução dos nitretos, e possibilitando a manutenção do nitrogênio em solução sólida na austenita.

5.3.2.2.2 – Estudo do tempo de solubilização para a condição B3

Os tratamentos de solubilização realizados por 15 e 30 min, condições B3F e B3E, não promoveram a total solubilização da camada nitretada segundo a condição B3. As micrografias obtidas para as duas condições citadas são apresentadas nas Figuras 5.89 e 5.90. Em ambas é perceptível a presença de precipitados próximos à superfície das amostras. Verifica-se no entanto que o aumento do tempo promoveu uma significativa diminuição na quantidade de precipitados presentes.

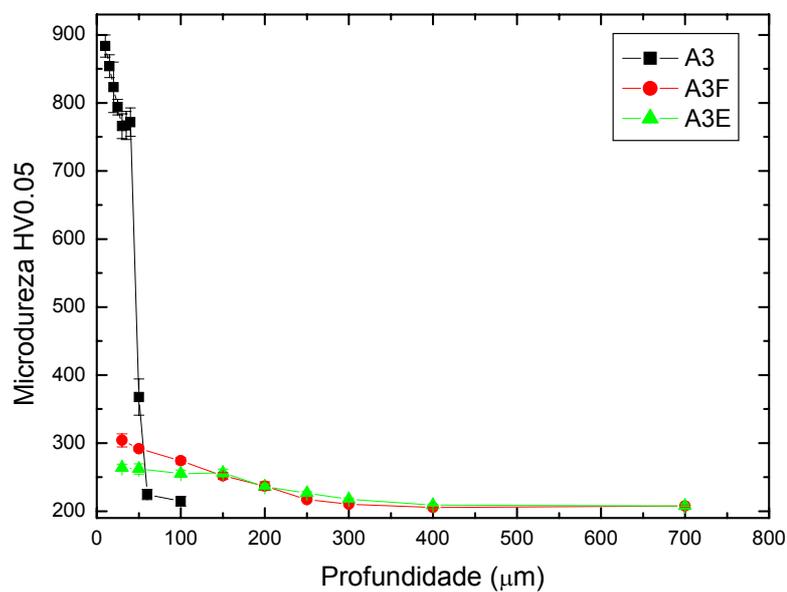


Figura 5.88: Efeito do tempo de solubilização nos valores de microdureza da condição A3.

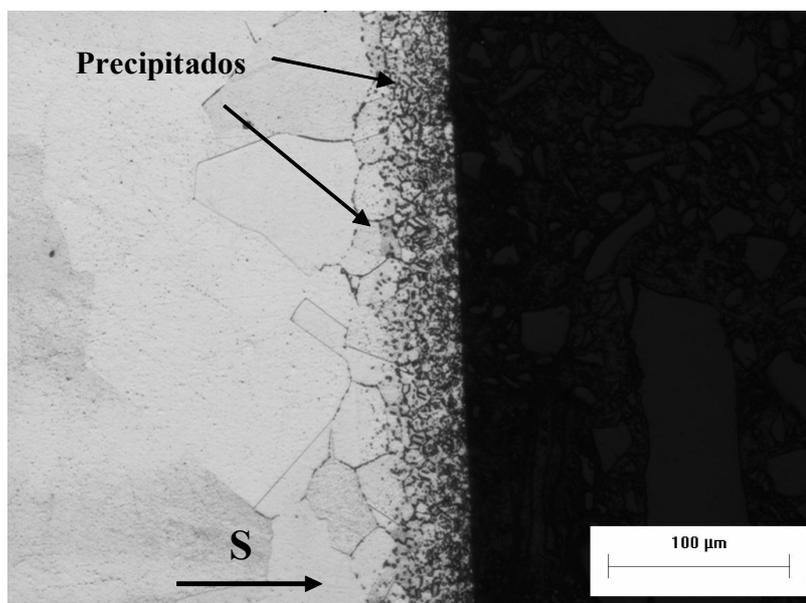


Figura 5.89: Micrografia da condição B3E. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

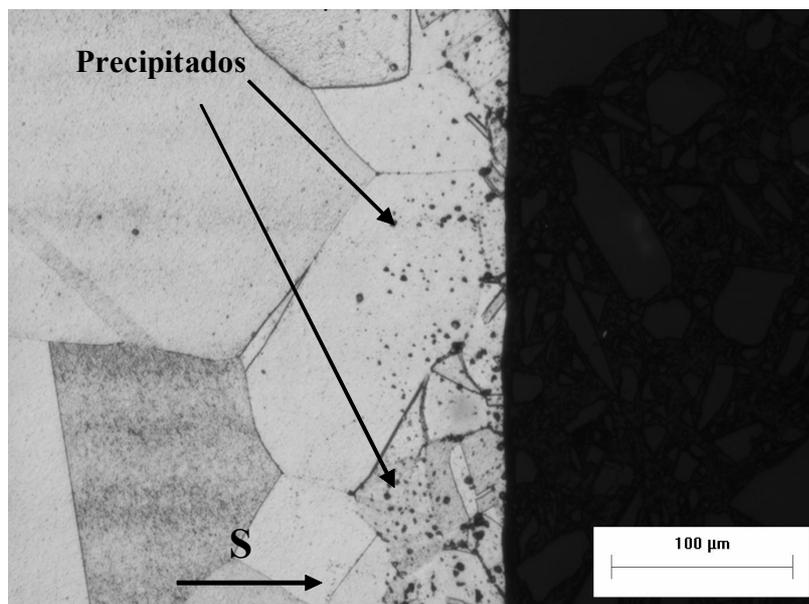


Figura 5.90: Micrografia da condição B3E. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

Comparando-se os resultados da condição A3E com os da condição B3E, ou seja, mesma temperatura e tempo de solubilização, pode-se avaliar a influência da condição inicial (condição de nitretação) nos resultados da solubilização. Enquanto na primeira condição obteve-se uma perfeita solubilização, na segunda este resultado não foi alcançado. Esta diferença pode estar relacionada a dois fatores: estabilidade das fases presentes e espessura de camada a difundir. Como a fase mais estável para ambas as condições é a mesma (CrN) a diferença é justificada pelas espessuras de camada a difundir (ver Tabelas 5.4 e 5.9); quanto mais espessa a camada maior o tempo necessário no tratamento de solubilização.

Para a solubilização realizada segundo condição B3D, o objetivo previsto foi alcançado, ou seja, obteve-se uma estrutura livre de precipitados a qual pode ser vista na Figura 5.91.

A possível existência de fases precipitadas a base de cromo foi verificada realizando-se ataque intenso sobre a micrografia obtida (Figura 5.92) sendo que não ocorreu ataque intergranular em contorno de grão. Realizou-se também análise por DRX cujo difratograma é apresentado na Figura 5.93.

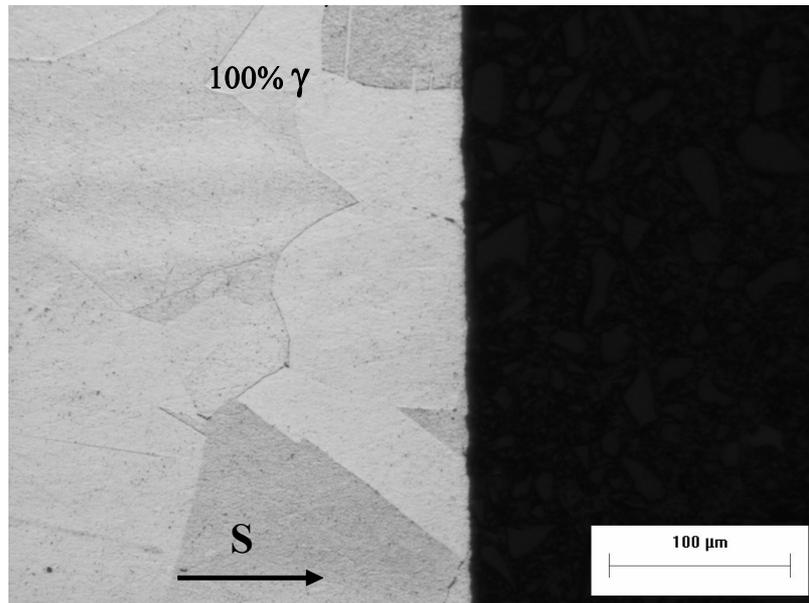


Figura 5.91: Micrografia da condição B3D. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

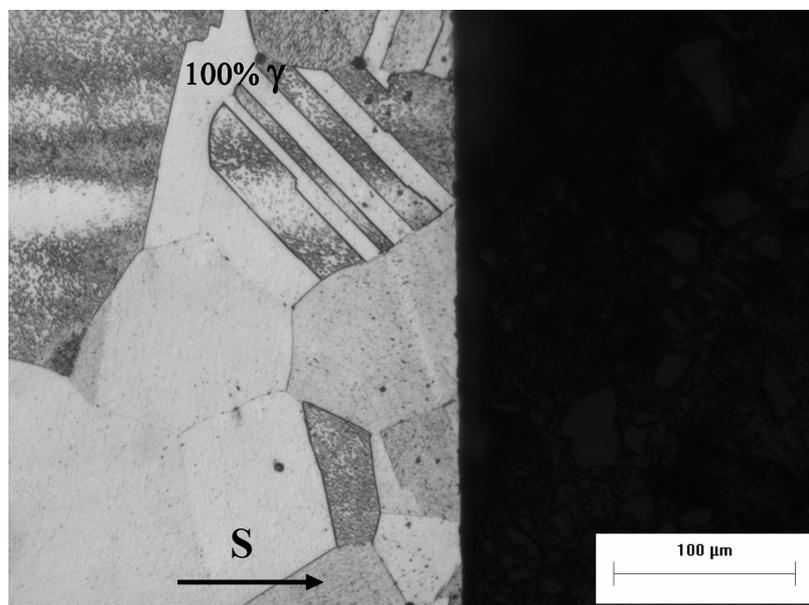


Figura 5.92: Micrografia da condição B3D (ataque intenso). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície. As alterações observadas na coloração dos grãos se devem à diferença de orientação cristalográfica.

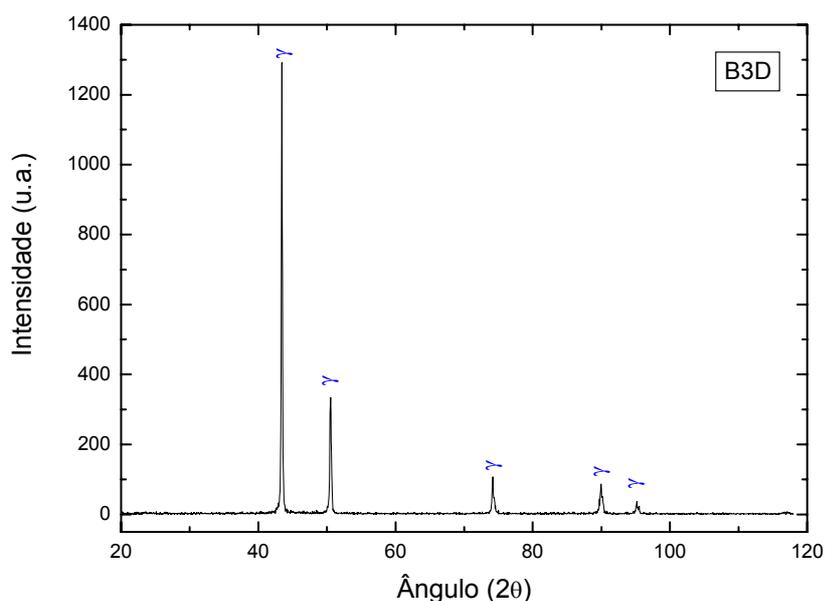


Figura 5.93: Difratograma obtido para a condição B3D.

Assim como ocorrido nas amostras nitretadas segundo a condição A3, o aumento do tempo de solubilização nas amostras nitretadas segundo a condição B3 promoveu modificações nos valores de microdureza da camada nitretada. Na Figura 5.94 é apresentado um comparativo dos perfis de microdureza da condição nitretada (condição B3) com os obtidos para os diferentes tempos de solubilização estudados. O comportamento observado é similar ao apresentado para a condição A3, tendo as mesmas justificativas apresentadas anteriormente.

5.3.2.2.3 – Estudo do tempo de solubilização para a condição C1

Para as amostras nitretadas segundo a condição C1, assim como ocorreu para a condição B3, tempos de 15 (condição C1F) e 30 min (condição C1E) foram insuficientes para promover a total solubilização da camada nitretada. As micrografias para as duas condições de solubilização são apresentadas nas Figuras 5.95 e 5.96. Comparando-se as Figuras 5.89 (condição B3F) e 5.90 (condição B3E) com as Figuras 5.95 (condição C1F) e 5.96 (condição C1E) novamente é possível verificar a influência da condição inicial na solubilização. Para as amostras nitretadas segundo a condição C1, a camada nitretada é mais espessa necessitando maior tempo na solubilização.

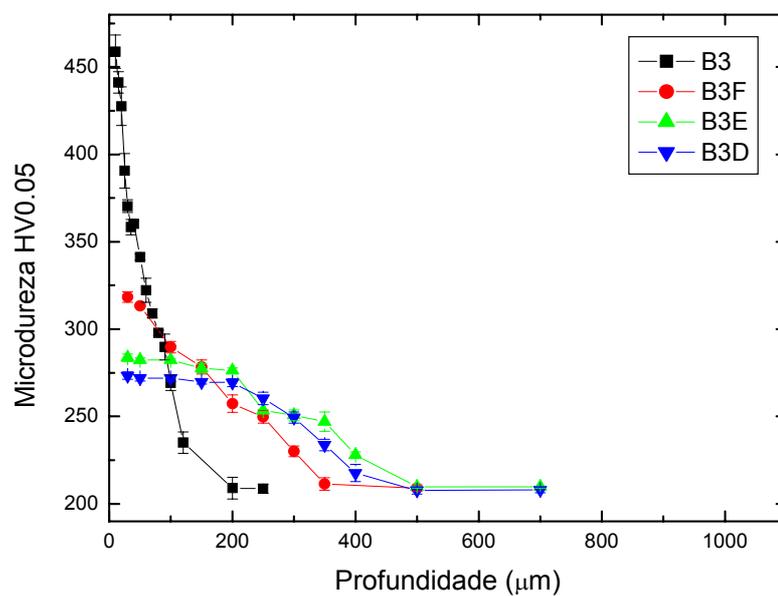


Figura 5.94: Efeito do tempo de solubilização nos valores de microdureza da condição B3.

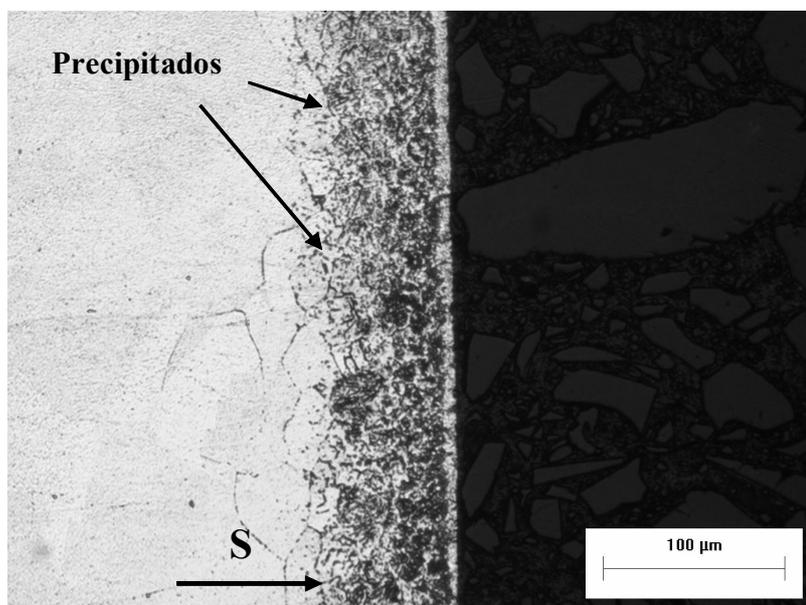


Figura 5.95: Micrografia da condição C1E. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

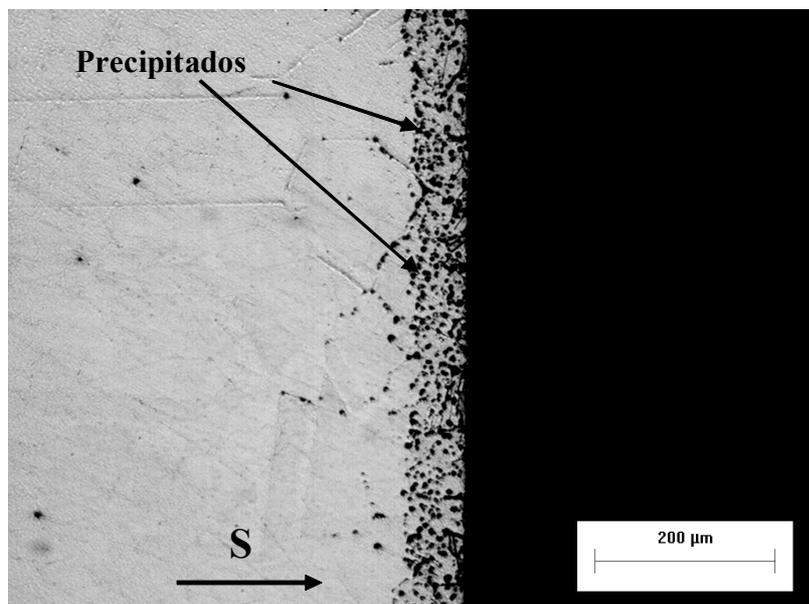


Figura 5.96: Micrografia da condição C1E. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

A comparação da Figura 5.96 com as Figuras 5.77 e 5.78, permite verificar que o efeito da temperatura é mais significativo do que o do tempo de tratamento. Nos tratamentos realizados em 1040 e 1120 °C por 1 h a dissolução da camada nitretada não foi tão efetiva quanto do tratamento realizado em 1200 °C por 30 min.

Para a solubilização realizada segundo a condição C1D o objetivo foi alcançado, ou seja, obteve-se uma estrutura 100% austenítica, livre de precipitados. A micrografia é apresentada na Figura 5.97.

Para verificar a existência de fases precipitadas a base de cromo na amostra obtida realizou-se ataque químico severo cujo resultado é apresentado na Figura 5.98. A inexistência de ataque intergranular em contorno de grão reafirma a total solubilização da amostra. O resultado da DRX também indicou a presença de 100% de austenita conforme difratograma da Figura 5.99.

A possível diferença de tempo necessário para solubilizar as camadas obtidas nas condições B3 e C1 não pode ser determinada, pois deve estar abaixo do intervalo de tempo utilizado, ou seja, 15 min.

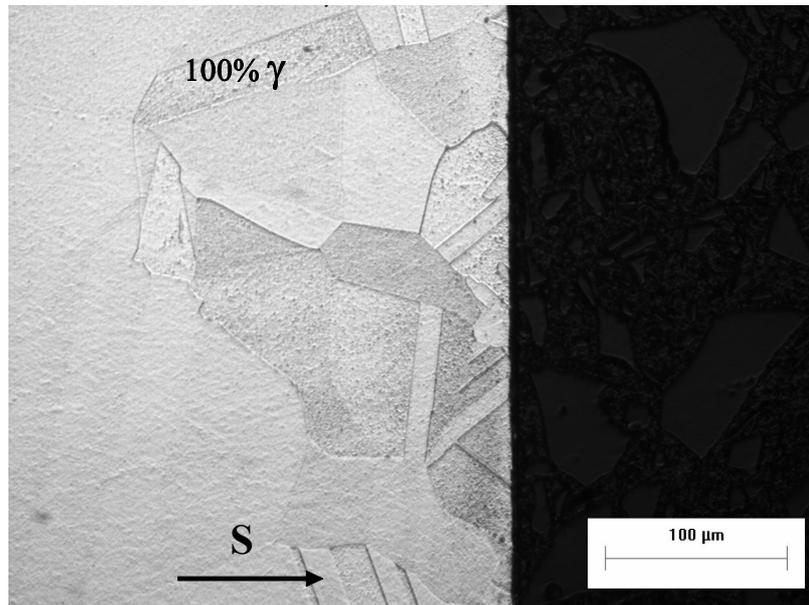


Figura 5.97: Micrografia da condição C1D. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície.

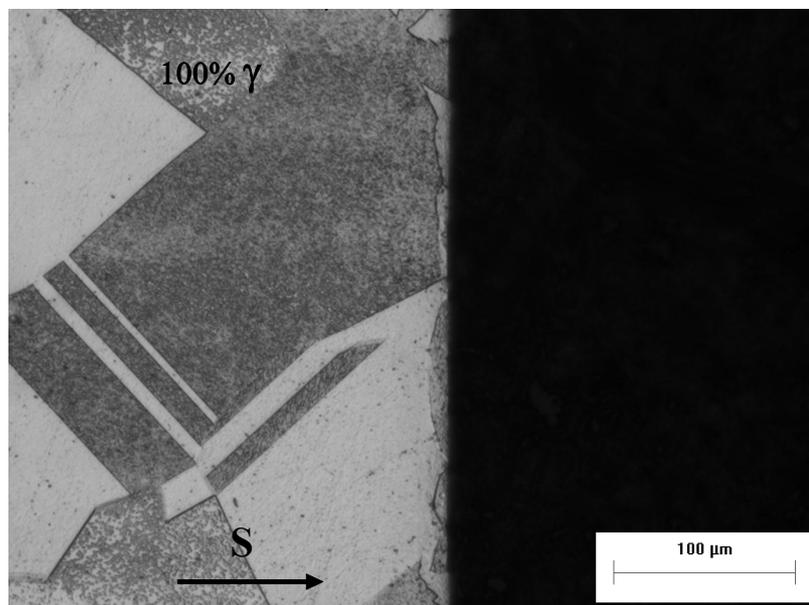


Figura 5.98: Micrografia da condição C1D (ataque intenso). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. S indica a direção da superfície. As alterações observadas na coloração dos grãos se devem à diferença de orientação cristalográfica.

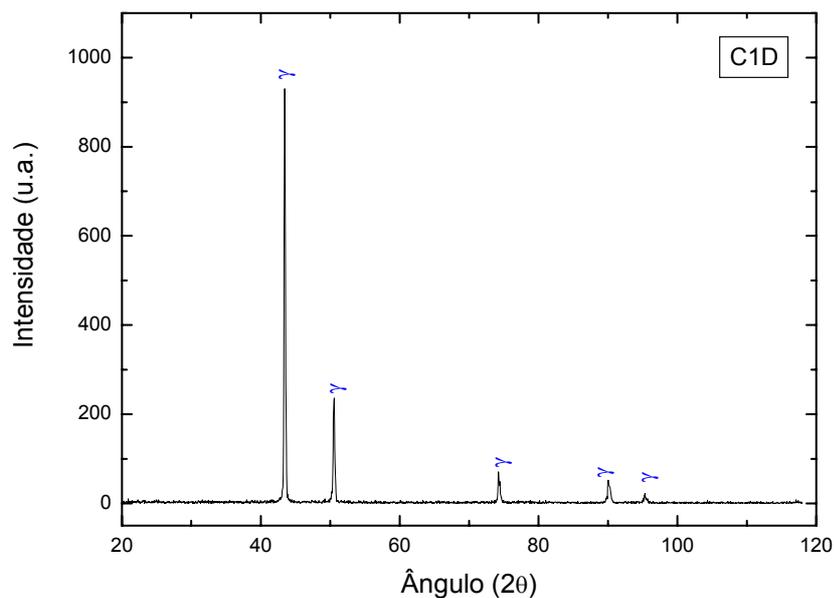


Figura 5.99: Difratograma obtido para a condição C1D.

As modificações nos valores de microdureza da camada nitretada em função das condições de solubilização são ilustradas na Figura 5.100. Novamente verifica-se que o aumento do tempo leva à diminuição dos valores acompanhada de uma maior profundidade de camada modificada tendendo a um valor constante ao longo da mesma.

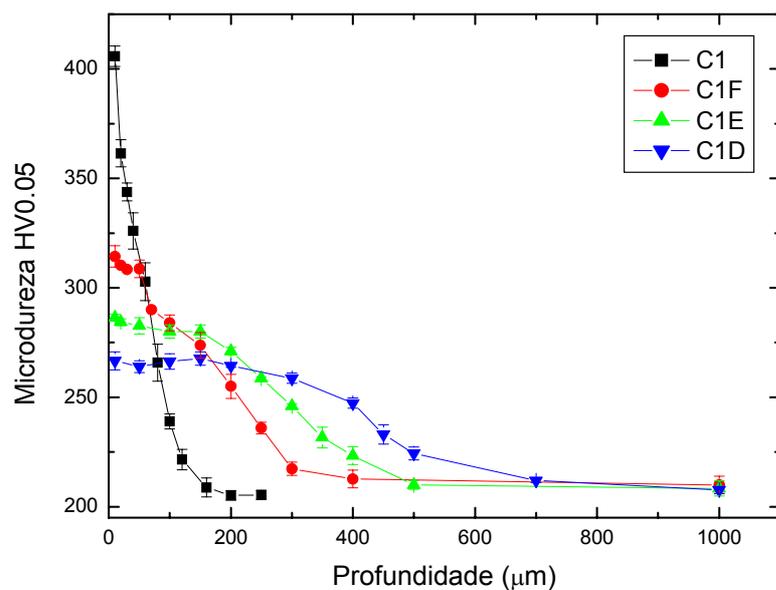


Figura 5.100: Efeito do tempo de solubilização nos valores de microdureza da condição C1.

5.3.2.3 – Resumo dos parâmetros definidos para a solubilização

Com base nos resultados anteriores definiu-se, portanto, as condições de solubilização para as três condições nitretadas. A Tabela 5.18 resume as condições determinadas.

Tabela 5.18: Condições de solubilização para as amostras nitretadas.

Nitretação		⇒	Solubilização	
A3	630 °C	⇒	A3E	1200 °C
	3 h			30 min
B3	750 °C	⇒	B3D	1200 °C
	3 h			45 min
C1	870 °C	⇒	C1D	1200 °C
	1 h			45 min

5.3.3 – Resultados Obtidos para as Amostras Solubilizadas

Conforme discutido e resumido na Tabela 5.18, para cada condição de nitretação escolhida definiu-se os melhores parâmetros para realização do tratamento de solubilização. Como resultado do ciclo nitretação – solubilização chegou-se a três diferentes condições (produtos) finais. A seguir apresentam-se os principais resultados para cada uma destas três condições alcançadas.

5.3.3.1 – Condição A3E

O perfil de microdureza da camada modificada após a solubilização é ilustrado na Figura 5.101. Para a definição da espessura de camada modificada adotou-se como critério a maior espessura cujo valor de dureza seja, no mínimo, 229 HV_{0,05}, ou seja, 10% maior do que o apresentado pelo material na condição F. Este critério é baseado na norma ABNT NBR NM 188 (1999).

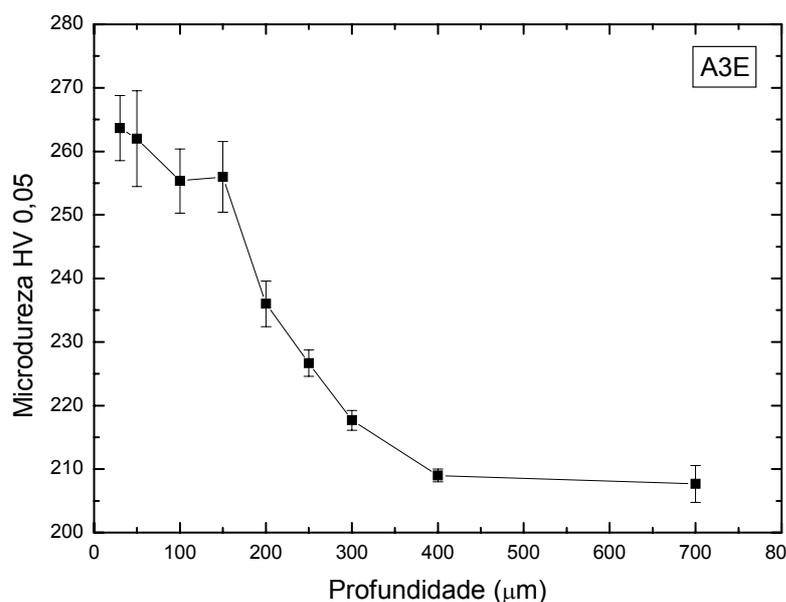


Figura 5.101: Perfil de microdureza para a condição A3E.

Após a solubilização obteve-se uma camada modificada da ordem de 250 μm. Nota-se que a perfil de dureza, e por conseguinte do teor de nitrogênio, não é homogêneo. Tem-se inicialmente, até uma profundidade de aproximadamente 50 μm, uma dureza média de 263 ± 6 HV. Para maiores profundidades este valor cai para 255 ± 5 HV mantendo-se até 150 μm. De 150 μm ao final da camada modificada a dureza varia de forma quase que uniforme. As medidas do teor de nitrogênio realizadas com microsonda WDS indicam uma correlação da dureza com o teor de nitrogênio presente em solução sólida. Estes valores, juntamente com outros de análises efetuadas após a solubilização (diâmetro médio de grão, cálculo do PREN e medidas magnéticas), são apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19: Resultados obtidos para a condição A3E.

Espessura (μm)		Dureza (HV _{0,05})	% N (% peso)	PREN (médio)	φ médio de grão (μm)	% Ferrita (% peso)
Total	Analizada					
250	0-50	263 ± 6	$0,36 \pm 0,02$	32,67	131 ± 8	0
	50-150	255 ± 5	$0,27 \pm 0,02$	31,23		

5.3.3.2 – Condição B3D

A Figura 5.102 ilustra o perfil de microdureza da camada após solubilização.

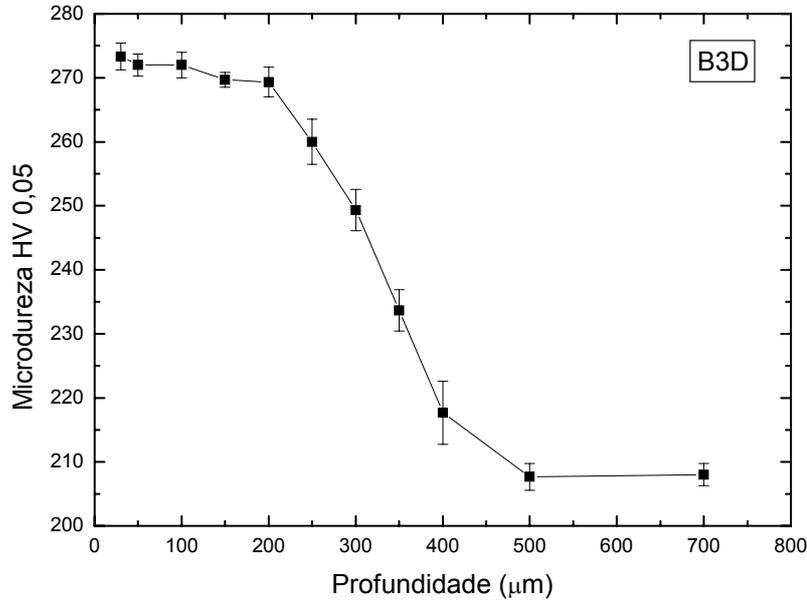


Figura 5.102: Perfil de microdureza para a condição B3D.

A camada modificada, de espessura 350 μm, apresenta valores de dureza aproximadamente uniformes até a espessura de aproximadamente 200 μm. A partir desta profundidade a dureza varia de forma quase que constante até o final da camada. Assim como a dureza os valores de nitrogênio obtidos por WDS podem ser considerados iguais. Estes valores, bem como outros obtidos em diferentes análises são apresentados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20: Resultados obtidos para a condição B3D.

Espessura (μm)		Dureza (HV _{0,05})	% N (% peso)	PREN (médio)	φ médio de grão (μm)	% Ferrita (% peso)
Total	Analizada					
350	0-200	271 ± 2	0,45 ± 0,07	34,11	159 ± 9	0

5.3.3.3 – Condição C1D

O perfil de microdureza da camada modificada é ilustrado na Figura 5.103.

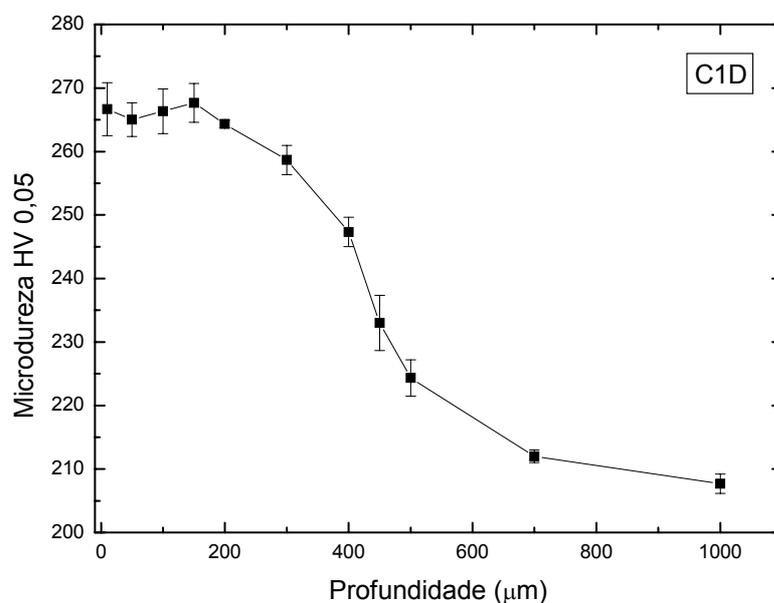


Figura 5.103: Perfil de microdureza para a condição C1D.

A espessura de camada modificada foi determinada em 450 μm, sendo que apresenta valores de dureza quase que uniformes até a espessura de aproximadamente 200 μm. A partir desta profundidade a dureza varia de forma aproximadamente constante até o final da camada. Assim como a dureza os valores de nitrogênio obtidos por WDS podem ser considerados iguais. Estes valores, bem como outros obtidos em diferentes análises são apresentados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21: Resultados obtidos para a condição C1D.

Espessura (μm)		Dureza (HV _{0,05})	% N (% peso)	PREN	φ médio de grão (μm)	% Ferrita (% peso)
Total	Analizada					
450	0-200	266 ± 3	0,38 ± 0,02	32,99	187 ± 6	0

As medidas realizadas permitiram a identificação do comportamento da variação da microdureza com o teor de nitrogênio. Esta análise mostra uma variação linear e é apresentada na Figura 5.104.

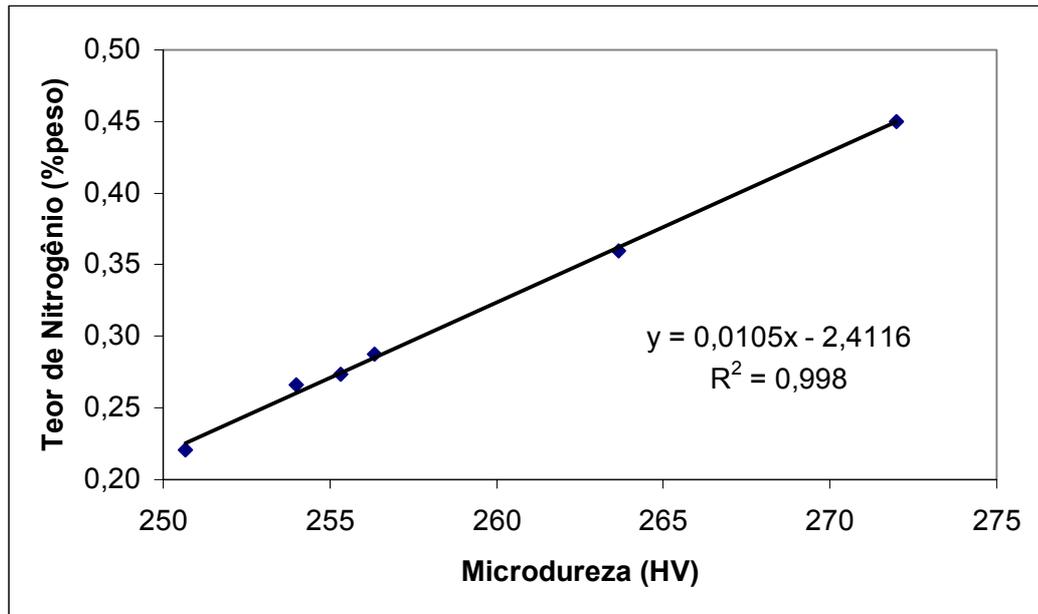


Figura 5.104: Microdureza em função do teor de nitrogênio para o aço ISO 5832-1.

A equação da reta da Figura 5.104 permite determinar, aproximadamente, o teor de nitrogênio em solução sólida no aço ISO 5832-1 a partir de valores de microdureza. Esta equação é apresentada abaixo.

$$\% N = 0,0105 HV - 2,4116 \quad (5.6)$$

onde:

- $\%N$ é o teor de nitrogênio em peso;
- HV é a microdureza Vickers.

5.3.4 – Efeitos do Processamento nas Características do Aço ISO 5832-1

Características referentes às três condições obtidas foram apresentadas em itens anteriores. A Tabela 5.22 as resume e apresenta outras referentes ao material conforme fornecido.

Tabela 5.22: Características das condições obtidas e de fornecimento.

Condição		Dureza (HV _{0,05})	% N (% peso)	φ grão (μm)	PREN
F		208 ± 3	0,077*	7,72 ± 0,25	28,14
A3E	0-50 μm	263 ± 6	0,36 ± 0,02	131 ± 8	32,67
	50-100 μm	255 ± 5	0,27 ± 0,02		31,23
B3D	0-200 μm	271 ± 2	0,45 ± 0,07	159 ± 9	34,11
C1D	0-200 μm	266 ± 3	0,38 ± 0,02	187 ± 6	32,99

*Valor fornecido pela Villares Metals.

O comparativo entre a condição F e as condições pós-processamento (condição A3E, condição B3D e condição C1D) permite verificar os efeitos provenientes do processamento realizado. Verifica-se que ocorreu acentuada elevação do valor de dureza superficial. Isto se deve à formação de uma solução sólida de nitrogênio no ferro γ . O teor de nitrogênio passou de 0,077 % para 0,45 % em peso referente à condição B3D. A obtenção desta condição, ou seja, a elevação superficial do teor de nitrogênio para o aço ISO 5832-1, cumpre o objetivo geral desta pesquisa. Como resultado espera-se uma melhoria na resistência à corrosão, fato fundamentado pela variação do PREN (Tabela 5.22), além de ganho de propriedades mecânicas conforme descreve a literatura (SCHRAMM & REED, 1975; OWEN, 1990; MACHADO & PADILHA, 1996; SIMMONS, 1996; GAVRILJUK, 1999; GAVRILJUK & BERNIS, 1999; MACHADO & PADILHA, 2001; SILVA NETO, 2001; VOGT, 2001; SUMITA *et al*, 2004; GARZÓN & TSCHIPTSCHIN, 2005). Pode-se concluir então que o aço processado, segundo qualquer das três condições (condição A3E, condição B3D ou condição C1D), possui melhores características do que em sua condição de fornecimento (condição F) quando aplicado em situações que exijam: resistência à

corrosão e/ou resistência à fadiga. Dentre as características do material obtido, a única não desejada foi o excessivo crescimento de grão. Possibilidades para resolução deste inconveniente foram deixadas como sugestões para trabalhos futuros.

A possibilidade de utilização do aço processado em implantes permanentes pode ser vislumbrada quando se compara as características do material pós-processamento com características de um aço comercial de alto nitrogênio indicado para este tipo de aplicação (aço ISO 5832-9). Conforme visto na secção 2.6 o teor de nitrogênio para este aço varia de 0,25 a 0,50 % peso e o valor do PREN é cerca de 35. Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, que se referem ao teor de nitrogênio superficial e estimativa da resistência à corrosão baseada no PREN (Tabela 5.22), esta parece ser uma alternativa viável. Logicamente, uma definição desta possibilidade dependeria de estudos complementares, como, por exemplo, ensaios mecânicos, de corrosão e de biocompatibilidade.

5.4 – EFEITOS DO PROCESSAMENTO NAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS

Além dos estudos já apresentados, realizou-se também uma análise dos efeitos associados a alterações topográficas no material, devidos ao processamento a plasma. Foram avaliadas a rugosidade superficial e a molhabilidade do material.

5.4.1 – Avaliação da Rugosidade

A rugosidade superficial foi medida antes do processamento, ou seja, com as amostras polidas (condição F) e imediatamente após a nitretação. Realizaram-se medidas para as três condições empregadas na etapa de solubilização (condição A3, condição B3 e condição C1). O parâmetro escolhido para controle foi a medida do Ra. Os resultados são apresentados na Tabela 5.23. A análise dos resultados permite concluir que o processamento a plasma com a amostra na configuração cátodo aumenta a rugosidade superficial da mesma. Isto se deve ao bombardeamento de íons e partículas rápidas presentes no plasma. Verifica-se também que o aumento de temperatura da condição A3 para a condição B3 não causou alteração significativa nos valores de Ra.

Para as amostras processadas segundo a condição C1 o valor de Ra é menor quando comparado às demais condições de processamento. Acredita-se que este fato se deva ao menor tempo de bombardeamento para esta condição.

Tabela 5.23: Rugosidade superficial antes e após plasma.

Condição	Ra (μm) cut-off 0,25	Ra (μm) cut-off 0,8
F	0,07	---
A3	---	0,25
B3	---	0,25
C1	---	0,17

Não foram realizadas medidas de rugosidade para as amostras solubilizadas, visto que esse tratamento não afeta a rugosidade obtida no tratamento de nitretação.

5.4.2 – Avaliação da Molhabilidade

A avaliação de molhabilidade foi realizada com o seguinte objetivo: verificar o efeito da rugosidade e da composição química (teor de nitrogênio) nos valores desta variável. Os estudos foram conduzidos em amostras processadas segundo as condições A3 e A3E, além da condição de fornecimento.

De modo a verificar o efeito da textura proveniente do processamento a plasma, sem interferência da composição química, procedeu-se análise em amostras na condição A3 em duas situações: nitretadas, nitretadas e polidas. A Tabela 5.24 resume os resultados obtidos.

Tabela 5.24: Ângulo de molhabilidade. Efeito da rugosidade.

Condição	Ângulo de molhabilidade θ (graus)		
	θ - 5 s	θ - 60 s	θ - 300 s
A3	178	178	178
A3 - polida	177	177	177

Verifica-se, com base nos resultados da Tabela 5.24, que a rugosidade proveniente do processamento segundo a condição A3 não produz alterações significativas nos valores de molhabilidade. Acrescenta-se a isto o fato de que para as duas condições estudadas verificou-se uma situação de não-molhabilidade com ângulo próximo a condição de expansão e sem tendência de alterações ao longo do tempo.

O efeito da composição química na molhabilidade, especificamente o efeito do teor de nitrogênio, foi avaliado entre as seguintes amostras: condição F e condição A3E. Foram utilizadas amostras polidas. Os resultados são apresentados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25: Ângulo de molhabilidade. Efeito da composição química.

Condição	Ângulo de molhabilidade θ (graus)		
	$\theta - 5$ s	$\theta - 60$ s	$\theta - 300$ s
F	167	167	167
A3E	168	168	168

Os resultados de molhabilidade da Tabela 5.25 indicam não ocorrer alteração nesta característica em função das diferenças de concentração superficial de nitrogênio apresentadas na Tabela 5.22. Novamente verificou-se, para todas as condições estudadas, uma situação de não-molhabilidade sem tendência de alterações ao longo do tempo.

Com base nos resultados de molhabilidade apresentados nas Tabelas 5.24 e 5.25, pode-se concluir que a obtenção de um aço de elevado teor de nitrogênio superficial, utilizando como uma de suas etapas o processamento a plasma, não propicia melhora na característica de molhabilidade conforme sugerido na introdução (capítulo 1) deste trabalho. Embora não ocorram alterações na molhabilidade, o aumento da rugosidade superficial promovido pela etapa de nitretação a plasma pode ser interessante para aplicações biomédicas, pois tende a melhorar o ancoramento mecânico de uma prótese.

Capítulo 6:

CONCLUSÕES

Os resultados e as conclusões foram apresentados e discutidos no decorrer do capítulo 5. Neste capítulo será apresentado um resumo das principais conclusões deste trabalho. Devido à interdependência dos resultados os mesmos foram divididos em três itens: resultados relativos à nitretação, resultados da solubilização e resultados referentes ao material obtido. Esta divisão facilita a verificação do cumprimento dos objetivos específicos do trabalho. A conclusão final é associada ao objetivo geral do trabalho.

TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO:

- Para os parâmetros de nitretação estudados, ocorre formação de um gradiente de nitrogênio que decai da superfície para o interior das camadas nitretadas.
- A concentração de nitrogênio na camada influencia no tipo e na morfologia dos nitretos formados.
- A nitretação a plasma, após certo tempo de processamento e devido à formação de uma camada superficial rica em nitretos, comporta-se como um processo

predominantemente térmico, a partir do que o crescimento da camada se dá à custa de nitrogênio já incorporado na superfície da amostra.

- A energia de ativação para a difusão (Q_d) no processamento a plasma apresenta variações com o tempo de nitretação.
- A ocorrência de fase α (Fe-Ni) na camada nitretada de aços inoxidáveis austeníticos se deve ao empobrecimento de cromo proveniente da precipitação do nitreto de cromo.
- A morfologia da precipitação de nitreto de cromo é dependente da temperatura e da concentração de nitrogênio.
- Para as condições estudadas, o aumento da temperatura promove uma diminuição na quantidade de nitreto de cromo na superfície das amostras. Para temperaturas de 750 e 870 °C não ocorre formação de nitretos de ferro.
- A presença da zona de difusão na nitretação em atmosferas ricas em nitrogênio, bem como seu crescimento, é dependente da temperatura empregada.
- Em temperaturas elevadas, o crescimento da camada de compostos respeita o comportamento difusivo, ou seja, é proporcional a raiz quadrada do tempo.
- Em temperaturas elevadas, o ganho de massa das amostras nitretadas é crescente com o tempo de processamento.
- O efeito do tempo é dependente da temperatura empregada:
 - Para a temperatura de 630 °C o aumento do tempo causa:
 - Elevação da concentração superficial de nitrogênio com conseqüente formação de fases mais ricas neste elemento.
 - Aumento dos valores de microdureza e ampliação da profundidade de endurecimento para até 3h de nitretação.
 - Para as temperaturas elevadas (750 e 870 °C) este aumento causou:
 - Formação de fases cada vez mais pobres em nitrogênio na superfície das amostras processadas ($\gamma_N \Rightarrow \gamma$) e diminuição da quantidade de CrN.
 - Obtenção de menores valores de microdureza na superfície das amostras.

- Dentre as condições de nitretação as que apresentaram os melhores resultados visando o tratamento subsequente de solubilização foram as condições A3, B3 e C1.

TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO

- O efeito da temperatura é mais significativo do que o tempo para a realização do tratamento de solubilização.
- O aumento do tempo de solubilização leva a uma diminuição dos valores de microdureza acompanhado de uma maior profundidade de camada. Isto se deve à difusão do nitrogênio para o interior da amostra e a consequente dissolução dos nitretos.
- O sucesso da solubilização depende das condições iniciais do material, sendo dependente de dois fatores: estabilidade das fases presentes e espessura de camada a difundir.
- A obtenção de um aço inoxidável de alto nitrogênio superficial a partir da nitretação é possível, desde que se proceda à escolha de parâmetros adequados de nitretação e solubilização.

MATERIAL OBTIDO

- O aço processado, nas condições A3E, B3D e C1D, possui maior valor de PREN do que sua condição de fornecimento (condição F). Esta afirmação permite supor uma melhoria de resistência à corrosão por pite, após o processamento.
- A possibilidade de utilização do aço processado em implantes permanentes pode ser vislumbrada quando se compara os valores de PREN e concentração superficial de nitrogênio com valores de um aço comercial de alto nitrogênio indicado para este tipo de aplicação (aço ISO 5832-9).
- O processamento a plasma com a amostra polida ($R_a = 0,07 \mu\text{m}$) e na configuração cátodo, aumenta a rugosidade superficial da mesma.

- A obtenção de um aço de elevado teor de nitrogênio superficial, utilizando como uma de suas etapas o processamento a plasma, não propicia melhora na característica de molhabilidade.

CONCLUSÃO FINAL

As seqüências de processamento descritas neste trabalho propiciam o enriquecimento superficial de nitrogênio do aço estudado. A elevação do teor superficial de nitrogênio, baseado nos valores calculados para o PREN e nos dados de literatura, gera melhorias em suas características superficiais, tornando-o mais apto para aplicações que exijam resistência à corrosão, resistência ao desgaste e resistência à fadiga, como no caso de implantes biomédicos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para futuros trabalhos são divididas em duas linhas: a continuidade da presente pesquisa e outros trabalhos em temas correlatos.

A continuidade da presente pesquisa aponta para os seguintes possíveis temas:

1. Estudo de fadiga. Estudar o comportamento à fadiga do aço ISO 5832-1, processado segundo as condições descritas neste trabalho, comparando seu desempenho a de outros materiais utilizados na fabricação de implantes biomédicos.
2. Estudo de corrosão. Estudar o comportamento à corrosão do aço ISO 5832-1, processado segundo as condições descritas neste trabalho, comparando seu desempenho a de outros materiais utilizados na fabricação de implantes biomédicos.
3. Avaliação da biocompatibilidade do aço utilizado e do aço processado, teste *in vivo*. Embora as condições de processamento não tenham afetado a molhabilidade do material, um teste *in vivo* seria mais conclusivo.

4. Um dos problemas diagnosticados na presente pesquisa foi o crescimento de grão das amostras solubilizadas. De modo a tentar sanar este problema poderiam ser realizadas experiências como: Encruamento do material com subsequente tratamento concomitante de recristalização e resolubilização, ou ainda, tratamento de ciclos térmicos conforme descreve o trabalho de Tanaka (1994).
5. Estudo da cinética de precipitação do nitreto de cromo observado nas camadas nitretadas;
6. Avaliação de custos do material obtido pelo processamento proposto, comparando-o ao de outros materiais utilizados na fabricação de implantes biomédicos.

Como sugestões para novos trabalhos em temas correlatos citam-se:

1. Estudo de novos parâmetros de nitretação (temperaturas mais baixas) de modo a minimizar o problema de tamanho de grão pós-solubilização.
2. Desenvolvimento de trabalho similar substituindo o aço comercial por uma liga desenvolvida especificamente para este fim. Uma liga com alta solubilidade de nitrogênio, substituindo o níquel por manganês. Nos aços onde a estabilização da fase austenita é feita com adições de níquel é possível dissolver intersticialmente menores teores de nitrogênio do que em aços onde a estabilidade da austenita é obtida por meio de adições de Mn. Isto ocorre, pois a solubilidade de nitrogênio na liga diminui com a presença do níquel e aumenta com a do manganês, conforme exemplifica a Figura 3.13, pág. 87.

APÊNDICE - A

Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS

O método RBS faz parte de um conjunto de métodos nuclear-espectroscópicos mais amplo denominado genericamente de análise de materiais por feixe iônico (H^+ , He^+ , He^{2+} ...) monoenergéticos, sendo usados para a determinação de composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral. No retro-espalhamento Rutherford, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são retro-espalhadas e detectadas por um detector que lhes mede a energia. Na colisão, energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite determinar a identidade do átomo alvo. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos / cm^2 pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas, A , para certo número Q , de partículas incidentes. A conexão entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento. Finalmente, a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no material. (Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada

com a de interação com os elétrons, podendo por isso ser desprezada numa primeira aproximação.) Sendo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão.

No arranjo experimental típico esquematizado na Figura A.1, um feixe monoenergético de He^+ , colimado por um conjunto de fendas é dirigido sobre uma amostra a ser analisada. As partículas do feixe espalhadas pela amostra são detectadas em ângulo traseiro. Além da energia e corrente do feixe, os principais parâmetros experimentais são o ângulo θ , entre o feixe e o detector, também chamado ângulo de espalhamento, e o ângulo sólido de detecção Ω .

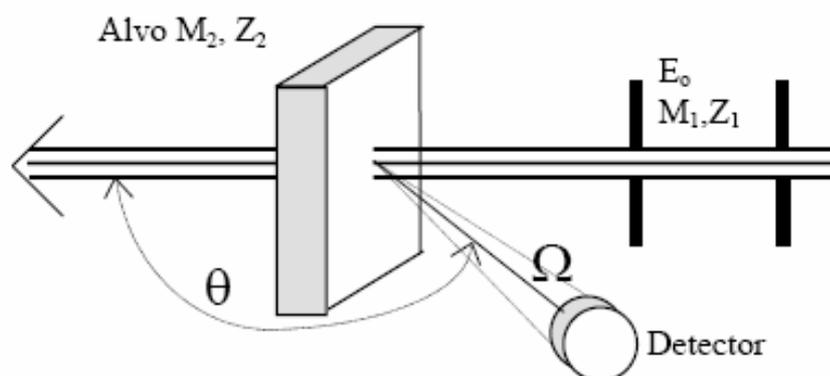


Figura A.1: Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa M_1 para um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$.

As medidas foram realizadas no LAMFI (Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos) do Instituto de Física da USP – SP. De modo a permitir a montagem experimental foi retirada, por meio de um corte transversal, uma fatia de aproximadamente 2 mm de espessura a partir da superfície das amostras a serem analisadas. Os resultados obtidos com esta análise não apresentaram valores coerentes com os esperados para as amostras nitretadas, os quais foram previstos pela análise qualitativa previa obtida por DRX. A técnica foi então descartada.

APÊNDICE - B

Minhas atividades de pesquisas com aços inoxidáveis contendo elevados teores de nitrogênio limitam-se à realização do presente trabalho, onde se estudou a elevação superficial do teor de nitrogênio no aço ISO 5832-1. A partir deste estudo, utilizando como processo a nitretação e a solubilização, alguns trabalhos já foram publicados e/ou submetidos:

1. REIS, R. F.; SILVA, A. M. A.; SCHREINER, W. H.; BORGES, P. C. Nitretação a altas temperaturas: Influência na camada nitretada. **In: XXVI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBRAVIC)**, Londrina, PR, Brasil, 2005.
2. REIS, R. F.; GARCIA, T. I.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. Nitretação por plasma em temperaturas elevadas: Características da camada nitretada. **In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.
3. REIS, R. F.; SCHREINER, W. H.; BORGES, P. C. Nitretação do aço inoxidável AISI 316L a altas temperaturas: Influência na camada nitretada. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, nº 3, p. 183 – 187, 2006.

4. MORONA, M. T.; REIS, R. F.; BORGES, P. C.; FLORIANO, J. B. Análise dos efeitos da corrosão do aço inoxidável ASTM F-138 após nitretação a plasma em diferentes temperaturas. **In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica (SIBEE)**, Águas de Lindóia, SP, Brasil, 2007.
5. REIS, R. F.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. Nitretação a plasma do aço inoxidável ISO 5832-1: Influência do tempo de tratamento. **Revista Matéria**, artigo submetido, 2007.
6. REIS, R. F.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. Nitretação a plasma do aço ISO 5832-1: Influência de temperaturas elevadas de processamento. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, artigo submetido, 2007.
7. REIS, R. F.; MALISKA, A. M.; BORGES, P. C. Superficial enrichment of nitrogen in austenitic stainless steel ISO 5832-1. Artigo em preparação.

REFERÊNCIAS

- ABUD, I. C.; OLIVERIRA, M. V.; RASTOS, S. M. Análise de falhas em implantes cirúrgicos. **In: 1º Congresso da Alamet**, v. 2, p. 1046 - 1058, 1986.
- Aços inoxidáveis austeníticos especiais para implantes ortopédicos. **Revista Inox**, n 14, p. 9 - 10, set/dez 2003.
- ADCOCK, F. The effect of nitrogen on chromium and some iron-chromium alloys. **Journal of the iron and steel institute**, v. 114, p. 117 - 126, 1926.
- AIDAR, C. H.; BENEDUCE NETO, F.; ALONSO, N.; Tschiptschin, A. P. Aço inoxidável austenítico com elevado teor de nitrogênio para utilização em implantes cirúrgicos. **In: 51º Congresso Anual da ABM – Internacional**, São Paulo, SP, Brasil, 1996.
- AGREN, J. A. Thermodynamic analysis of the Fe-C and Fe-N phase diagrams. **Metallurgical Transactions**, v. 10A, p. 1847 – 1852, 1979.
- ALVES JR., C. **Nitretação a plasma: Fundamentos e aplicações**. Natal: EDUFRN, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion: ASTM G46**, 1994.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard terminology relating to wear and erosion: ASTM G40**, 1998.
- ASM – The Materials Information Society. ASM Handbook: **Heat treating**, v. 4, 1991.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aços inoxidáveis classificação por composição química**: NBR - 5601, Rio de Janeiro, 1981. 7p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação do tamanho de grão em materiais metálicos**: NB - 1323, Rio de Janeiro, 1990. 26p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais metálicos – Dureza Vickers – Parte 1: Medição da dureza Vickers**: NBR NM 188 - 1, Rio de Janeiro, 1999. 11p.
- ATAÍDE, A. R. P.; ALVES JR, C.; HAJEK, V.; LEITE, J. P. Effects during plasma nitriding of shaped materials of different sizes. **Surface Coatings & Technology**, v. 167, p. 52 - 58, 2003.
- BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2393 - 2407, 2002.
- BACCI, T.; BORGIOLO, F.; GALVANETO, E.; PRADELLI, G. Glow-discharge nitriding of sintered stainless steels. **Surface Coatings & Technology**, v. 139, p. 251 - 256, 2001.
- BEHRISCH, R. **Sputtering by bombardment II**. Berlin: Springer Verlag, 1983.
- BONATO, M. M. **Resistência à corrosão do aço ABNT 316L injetado sinterizado**. Dissertação (mestrado), CEFET-PR, Curitiba, 2003.
- BORDJI, K.; JOUZEAU, J. Y.; MAINARD, D.; PAYAN, E.; DELAGOUTTE, J. P.; NETTER, P. Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells. **Biomaterials**, v. 17, nº 5, p. 491 - 500, 1996.
- BORGES, P. C. **Resistência à corrosão de aços sinterizados e sinterizados tratados por plasmas**. Tese (doutorado), UFSC, Florianópolis, 1998.
- BORGES, P. C.; MARTINELLI, A. E.; FRANCO, C. V. Microstructure and corrosion behaviour of plasma-nitrocarburized sintered steel. **Materials and Corrosion**, v. 55, nº 8, p. 594 – 601, 2004.
- BORGIOLO, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface Coatings & Technology**, v. 200, p. 2474 - 2480, 2005.
- BRANDI, S. D. **Estudo da soldabilidade do aço DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31802)**. Tese (doutorado), EP-USP, São Paulo, 1992.
- BRUNATTO, S. F. **Nitretação por plasma de ferro sinterizado**. Dissertação (mestrado), UFSC, Florianópolis, 1993.

- CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC – Livros técnicos e Científicos Editora S. A., 2002.
- CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- CHOHFI, M. et al. Prótese metal / metal: uma tendência? **Revista Brasileira de Ortopedia**, v. 32, nº 10, p. 760 - 766, 1997.
- CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys**. London: Pergamon Press, 1965.
- CHYOU, S. D. & SHIH, H. C. The effect of nitrogen on the corrosion of plasma-nitrided 4140 steel. **Corrosion**, v. 47, nº 1, p. 31 – 34, 1991.
- COCKE, D. L.; JURCIK-RAJMAN, M.; VEPFEK, S. The surface properties and reactivities of plasma-iron and their relation to corrosion passivation. **The Electrochemical Society**, v. 136, nº 12, p. 3655 – 3663, 1989.
- COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; SHORT, K. T.; TENDYS, J.; LI, X.; SAMANDI, M. Nitriding of austenitic stainless steel by plasma immersion ion implantation. **Surface Coatings & Technology**, vls. 74-75, p. 417 - 424, 1995.
- DINIZ, M. G.; PINHEIRO, M. A. S.; ANDRADE JÚNIOR, A. C. C.; DIAS, J. B. Caracterização de superfícies de titânio para implantes endósseos com a presença de contaminantes inorgânicos. **In: 59º Congresso Anual da ABM – Internacional**, São Paulo, SP, Brasil, 2004.
- EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part 1. **Heat Treatment of Metals**, v. 1, p. 23 – 28, 1974a.
- EDENHOFER, B. Physical and metallurgical aspects of ionitriding – Part 2. **Heat Treatment of Metals**, v. 2, p. 59 – 67, 1974b.
- EDENHOFER, B. Production ionitriding. **Metal Progress**, March, p. 38 - 42, 1976.
- ESPY, R. H. Weldability of nitrogen-strengthened stainless steels. **Welding Journal**, v. 61, p. 148s – 156s, 1982.
- FIGUEIREDO, R. S. **Análise de superfície em aços nitretados por espectroscopia de Mossbauer**. Dissertação (mestrado), UFSC, Florianópolis, 1991.
- FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1984.
- FOSSATI, A.; BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time. **Surface Coatings & Technology**, v. 200, p. 3511 - 3517, 2006.

- FOURNELLE, R. A. & CLARK, J. B. The genesis of the cellular precipitation reaction. **Metallurgical Transactions**, v. 3A, p. 2757 – 2767, 1972.
- FRIDMAN, A. & KENNEDY, L. A. **Plasma Physics and Engineering**. New York: Taylor & Francis Books, 2004.
- GAVRILJUK, V. G. & BERNIS, H. **High nitrogen steels**. Berlin: Springer – Verlag, 1999.
- GARZÓN, C. M. & TSCHIPTSCHIN, A. P. Nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis. **Revista Matéria**, v. 10, nº 4, p. 502 – 525, 2005.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1996.
- GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy**. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- GIORDANI, E. J.; GUIMARÃES, V. A.; PINTO, T. B.; FERREIRA, I. Propriedades de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados como biomateriais. **In: Jornadas SAM, Congresso CONAMET, Simpósio Matéria**, 2003, San Carlos de Bariloche, 2003.
- GIORDANI, E. J.; GUIMARÃES, V. A.; FERREIRA, I. Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. **In: VIII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável**, São Paulo, SP, Brasil, 2006.
- GOLDSCHMIDT, H. L. **Interstitial alloys**. London: Butterworths, 1967.
- GONTIJO L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E. J.; CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P. Characterization of plasma-nitrided iron by XRD, SEM and XPS. **Surface Coatings & Technology**, v. 183, p. 10 - 17, 2004.
- GONTIJO L.C.; MACHADO, R.; MIOLA, E. J.; CASTELETTI, L.C.; NASCENTE, P.A.P. Estudo da estrutura da fase S no aço AISI 316L por difração de raios x e espectroscopia Mössbauer. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, nº 2, p. 81 - 86, 2005.
- GRIEVESON, P. & TURKDOGAN, E. T. Kinetics of reaction of gaseous nitrogen with iron. Part I: Kinetics of nitrogen solution in gamma iron. **Transactions of Metallurgical Society of AIME**, v. 230, p. 407 – 414, 1964.
- HALES, R. & HILL, A. C. The diffusion of nitrogen in an austenitic stainless steel. **Metal Science**, v. 11, p. 241 – 244, 1977.
- HALL, E. O.; ALGIE, S. H. The sigma phase. **Journal of The Institute of Metals**, v. 94, p. 61 - 88, 1966.

- HANSEN, M. & ANDERKO, K. **Constitution of binary alloys**. New York: McGraw-Hill, 1958.
- HERTZMAN, S. An experimental and thermodynamic study of the Fe-Cr-C-N system at 1273 K. **Metallurgical Transactions**, v. 18A, p. 1753 – 1766, 1987.
- HERTZMAN, S. & JARL, M. A thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system. **Metallurgical Transactions**, v. 18A, p. 1745 – 1752, 1987.
- HORNBOGEN, E. **Nucleation of precipitates in defect solid solutions**. New York: Zettlemyer, A. C., p. 309 – 378, 1969.
- HUMPHREYS, C. Facing up to the future of materials science and technology. **Journal Materials World**, p. 11-13, 2000.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Implants for surgery – Metallic materials – Part 9: Wrought high nitrogen stainless steel: ISO 5832-9**, 1992.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Implants for surgery – Metallic materials – Part 1: Wrought stainless steel: ISO 5832-1**, 1997.
- ITO, H. L. **Precipitação descontínua em liga Zn - 1,7% Cu**. Tese (doutorado), EP-USP, São Paulo, 1981.
- JONES, C. K.; MARTIN, S. W.; STURGES, D. J.; HUDIS, M. Ion nitriding. **In: Heat Treatment'73**. The Metal Society, p. 71 - 79, London, 1973.
- KARAKAN, M.; ALSARAN, A.; CELIK, A. Effects of various gas mixtures on plasma nitriding behavior of AISI 5140 steel. **Materials Characterization**, v. 49, p. 241 – 246, 2003.
- KINDLIMANN, L. E. & ANSELL, G. S. Kinetics of the thermal nitridation of austenitic Fe-Cr-Ni-Ti alloy. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 163 – 170, 1970. Appud SANTOS, 2003.
- KÜHL, A. **Diffusionsvorgänge in mit Mo und N legierten CrNi-Stählen**. Tese (doutorado), Fakultät für Technische Wissenschaften des Wissenschaftlichen Rates der Bergakademie Freiberg, 1991.
- LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. **Surface Coatings & Technology**, vls. 116 - 119, p. 205-211, 1999.
- LIANG, W. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. **Applied Surface Science**, v. 211, p. 308 - 314, 2003.

- LIANG, W.; JUNCAI, S.; XIAOLEI, X. Low pressure plasma arc source ion nitriding compared with glow-discharge plasma nitriding of stainless steel. **Surface Coatings & Technology**, v. 145, p. 31 - 37, 2001.
- LIANG, W.; SHIJUN, JI; JUNCAI, S. Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. **Surface Coatings & Technology**, v. 200, p. 5067 - 5070, 2006.
- LIGHTFOOT, B. J. & JACK, D. H. Kinetics of nitriding with and without white layer formation. In: **Heat Treatment'73**. The Metal Society, p. 248 - 254, London, 1973.
- MACHADO, I. F. **Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos – austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio**. Tese (doutorado), EP-USP, São Paulo, 1999.
- MACHADO, I. F. & PADILHA, A. F. Efeitos do Nitrogênio nos Aços Inoxidáveis Austeníticos. In: **III Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável**, São Paulo, SP, Brasil, 1996.
- MACHADO, I. F. & PADILHA, A. F. Os novos aços inoxidáveis contendo alto nitrogênio. **Revista Metal Mecânica**, v. 8, nº 39, p. 78 - 80, 2001.
- MAFRA, M. **Sinterização por plasma Ar-H₂ do aço inoxidável AISI 316L obtido em moldagem por injeção**. Dissertação (mestrado), UFSC, Florianópolis, 1999.
- MALISKA, A. M. **Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados**. Tese (doutorado), UFSC, Florianópolis, 1995.
- MARCHEV, K.; COOPER, C. V.; BLUCHER, J. T.; GIESSEN, B. C. Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel. **Surface Coatings & Technology**, v. 99, p. 225 - 228, 1998.
- MENTHE, E. & RIE, K. T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface Coatings & Technology**, vls. 116-119, p. 199 - 204, 1999.
- MENTHE, E.; BULAK, A.; OLFE, J.; ZIMMERMANN, A.; RIE, K. T. Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface Coatings & Technology**, vls. 133 – 134, p. 259 – 263, 2000.
- METIN, E. & INAL, O. T. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 2783 - 2788, 1987.
- MONCADA, A. C. **Caracterização de superfícies de titânio Cp grau I após diferentes tratamentos**. Tese (doutorado), FOB-USP, São Paulo, 1995.

- OMSÉN, A. & ELIASSON, L. Distribution of nitrogen during solidification of a 17,5Cr-13Ni-2,8Mo stainless steel. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 209, p. 830 – 833, 1971.
- ORÉFICE, R. **Biomateriais**. Belo Horizonte: UFMG, 1997. Disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/biomateriais.htm>>. Acesso em: 28 Feb. 2005.
- OSSA, C. P.; FALLEIROS, N. A.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Estudo da resistência à corrosão dos diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em implantes cirúrgicos. **In: 58º Congresso Anual da ABM – Internacional**, São Paulo, SP, Brasil, 2003.
- OWEN, W. S. Nitrogen strengthening of austenitic stainless steel at temperature above 500K. **In: High Nitrogen Steels 90**. Dusseldorf, verlag Stahleisen, p. 42 - 46, 1990.
- PADILHA, A. F. Algumas observações sobre o descobrimento e o desenvolvimento dos aços inoxidáveis. **In: I Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável**, São Paulo, SP, Brasil, 1989.
- PADILHA, A. F. & GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos – microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus Editora, 1994.
- PAN, J.; KARLEN, C.; ULFVIN, C. Electrochemical study of resistance to localized corrosion of stainless steels for biomaterial applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, nº 3, p. 1021 - 1025, 2000, (Abstract).
- PAN, J.; ULFVIN, C.; RIBEIRO, L. O. Estudo eletroquímico de resistência à corrosão localizada em aços inoxidáveis para aplicações como biomateriais. **In: VII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável**, São Paulo, SP, Brasil, 2004.
- PANT, P.; DAHLMANN, P.; SCHLUMP, W.; STEIN, G. A new nitrogen alloying technique away to distinctly improve the properties of austenitic steel. **Steel Research**, v. 58, nº 1, p. 18 - 25, 1987.
- PARK, J. B. & LAKES, R. S. **Biomaterials – An Introduction**. New York: Plenum Press, 1992.
- PIATTELLI, A.; DEGIDI, M.; PAOLANTONIO, M.; MANGANO, C.; SCARANO, A. Residual aluminum oxide on the surface of titanium implants has no effect on osseointegration. **Biomaterials**, v. 24, p. 4081 - 4089, 2003.
- PICKERING, F. B. Some beneficial effects of nitrogen in steel. **In: High Nitrogen Steels 88**, London, Institute of Metals, p. 10 - 31, 1989.
- PORTER, D. A. & EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. Oxford: Van Nostrand Reinhold Co, 1981.

- PUGH, J. W. & NISBET, J. D. A study of the iron-chromium-nickel ternary system. **JOM**, v. 188, p. 268 – 276, 1950.
- RABBE, L. M.; RIEU, J.; LOPEZ, A.; COMBRADE, P. Fretting deterioration of orthopaedic implant materials: Search for solutions. **Clinical Materials**, v. 15, p. 221 - 226, 1994, (Abstract).
- RAGHVAN, V. **Phase diagrams of ternary iron alloys**. Delhi: The Indian Institute of Metals, 1987.
- RAYNOR, G. V. & RIVLIN, V.G. **Phase equilibria in iron ternary alloys**. London: Brookfield Institute of Metals, Institute of Metals North American Publications center, 1988.
- REIS, R. F.; SCHREINER, W. H.; BORGES, P. C. Nitretação do aço inoxidável AISI 316L a altas temperaturas: Influência na camada nitretada. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, nº 3, p. 183 – 187, 2006.
- RESENDE, D. R. B. **Avaliação da reação tecidual ao redor de diferentes topografias superficiais de protótipos de titânio comercialmente puro implantados no subcutâneo de ratos**. Dissertação (mestrado), FOB-USP, São Paulo, 1999.
- RIMNAC, C. M.; WRIGHT, T. M.; BARTEL, D. L.; KLEIN, R. W.; PETKO, A. A. Failure of orthopedic implants: Three case histories. **Materials Characterization**, v. 26, p. 201 - 109, 1991.
- ROBINO, C. V. & INAL, O. T. Ion nitriding behavior of several low alloy steels. **Materials Science and Engineering**, v. 59, p. 79 - 90, 1983.
- RODRIGUES, D.; AMBRÓSIO FILHO, F.; FALLEIROS, N. A.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio produzidos por metalurgia do pó. **ABM**, p. 1596 - 1604, 1998.
- SANTOS, A. S. **Introdução de nitrogênio em ligas sinterizadas de Fe-Cr, submetidas a uma descarga luminescente anormal**. Tese (doutorado), UFSC, Florianópolis, 2003.
- SCHRAM, R. E. & REED, P. R. Stackeng fault energies of seven commercial austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 6A, p. 1349, 1975.
- SHEWMON, P. G. **Physical metallurgy**. Amsterdam: R. W. Cahn, 1974.
- SIEVERTS, A. Die absorbtion von stickstoff durch eisen. **Z Phys Chem**, vols. 299-313, v. 155, 1931, Apud MACHADO, 1999.

- SILVA, C. H.; PINTAUDE, G.; SINATORA, A.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C. Obtenção de um parâmetro relacionado com a energia de superfície a partir de ensaios de microdureza para materiais de engenharia. **In: XV CBECIMAT**, Natal, RN, Brasil, 2002.
- SILVA, M. A. M.; MARTINELLI, A. E.; ALVES JR, C.; NASCIMENTO, R. M.; TÁVORA, M. P.; VILAR, C. D. Surface modification of Ti implants by plasma oxidation in hollow cathode discharge. **Surface Coatings & Technology**, v. 200, p. 2618 - 2625, 2006.
- SILVA JR., W. C. **Estudo de um aço inoxidável austenítico de alto teor de nitrogênio para utilização em implantes cirúrgicos**. Dissertação (mestrado), EPUSP, São Paulo, 2000.
- SILVA NETO, O. V. **Efeito do recozimento térmico e da taxa de deformação na microestrutura e precipitação de um aço inoxidável austenítico com alto teor de nitrogênio utilizado na fabricação de implantes ortopédicos**. Dissertação (mestrado), UNESP, FEIS, Ilha Solteira, 2001.
- SIMMONS, J. W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 207, p. 159 - 169, 1996.
- SLOTEN, J. V.; LABEY, L.; AUDEKERCKE, R. V.; PERRE, G. V. Materials selection and design for orthopaedic implants with improved long-term performance. **Biomaterials**, v. 19, p. 1455 - 1459, 1998.
- SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1984.
- SOUZA, S. D.; OLZON-DIONYSIO, M.; MIOLA, E. J.; PAIVA-SANTOS, C. O. Plasma nitriding of sintered AISI 316L at several temperatures. **Surface Coatings & Technology**, v. 184, p. 176 - 181, 2004.
- SPALVINS, T. Tribological and microstructural characteristics of iron nitriding steels. **In: Conference on Metallurgical Coatings**, San Diego, CA, USA, 1983.
- SPEIDEL, M. O. & PEDRAZZOLI, R. M. High nitrogen stainless steels in chloride solutions. **Materials Performance**, v. 31, p. 59 - 62, 1991.
- STEIN, G. & WITULSKI, H. **In: High Nitrogen Steels 90**. Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1990.
- STRYDOM, I. R.; WELLS, A.; FERREIRA, N. P. Surface layers on Fe formed during plasma nitriding studied by XPS and reflection EELS. **Surface and Interface Analysis**, v. 12, p. 211-217, 1988.

- SUMITA, M.; HANAWA, T.; TEOH S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials – review. **Materials Science and Engineering**, v. 24, p. 753 - 760, 2004.
- SUNDARARAMAN, D., KUPPUSAMI, P., RAGHUNATHAN, V. S. A study of plasma-nitrided AISI 316 stainless steel. **Surface Coatings & Technology**, v. 30, p. 343 - 354, 1987.
- SWALIN, R. A. **Thermodynamics of solids**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1962.
- TANAKA, M. Grain refinement by thermal cycling in high-nitrogen austenitic heat-resistant steels. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 85, p. 446 – 452, 1994.
- TAYLOR HOBSON Ltd & SPECTRUM METROLOGY Ltd. **Surtronic 3+ user's guide**. England, v. 1, 2004, p. 5-3.
- TEOH, S. H. Fatigue of biomaterials: a review. **International Journal of Fatigue**, v. 22, p. 825 – 837, 2000.
- THELNING, K. E. **Steel and its heat treatment**. Great Britain: Mackays of Chatham Ltda., 1984.
- TU, K. N. & TURNBULL, D. Morphology of cellular precipitation of tin from lead – tin bicrystals. **Acta Metallurgica**, v. 15, p. 369 – 376, 1967.
- USTA, M.; ONEY, I.; YILDIZ, M.; AKALIN, Y.; UCISIK, A. H. Nitriding of AISI 316L surgical stainless steel in fluidized bed reactor. **Vacuum**, nº 73, p. 505 – 510, 2004.
- USTINOVSHIKOV, Y.; RUTS, A.; BANNYKH, O.; BLINOV, V.; KOSTINA, M. Microstructure and properties of the high-nitrogen Fe-Cr austenite. **Materials Science and Engineering**, v. A262, p. 82 - 87, 1999.
- VILLAMIL, R. F. V.; ARANHA, H.; AFONSO, M. L. C. A.; MERCADANTE, M. T.; AGOSTINHO, S. M. L. Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v. 37, nº 11 / 12, p. 471 - 476, 2002.
- VILLAMIL, R. F. V.; BARBOSA, C. A.; SOKOLOWSKI, A.; AGOSTINHO, S. M. L. Estudo comparativo dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138 aplicados em implantes ortopédicos, em meio de solução fisiológica. **In:VII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável**, São Paulo, SP, Brasil, 2004.
- VOGT, J. B. Fatigue properties of high nitrogen steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 117, p. 364 - 369, 2001.

- WEISS, B. & STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3A, p. 851 - 866, 1972.
- WERT, C. **Physical Review**, v. 79, p. 601, 1950.
- WWW1. <www.matweb.com>. Acesso em: 03 Mar. 2006.
- WWW2. <www.villaresmetals.com.br>. Acesso em: 03 Mar. 2006.
- YAKUBTSOV, I. A.; ARIAPOUR, A.; PEROVIC, D. D. Effect of nitrogen on stacking fault energy of F.C.C. iron-based alloys. **Acta mater.** v. 47, nº 4, p. 1271 - 1279, 1999.
- ZAGONEL, L. F.; FIGUEROA, C. A.; DROPPA JR., R.; ALVAREZ, F. Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding. **Surface Coatings & Technology**, v. 201, p. 452 - 457, 2006.
- ZHENG, X. **Nitrogen solubility in iron-base alloys and powder metallurgy of high nitrogen stainless steel**. Tese (doutorado), Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 1991.

RESUMO:

A introdução de nitrogênio em aços inoxidáveis vem sendo estudada desde 1925. Quando presente em solução sólida propicia alguns efeitos como: aumento da resistência mecânica, dureza, resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão. Embora os efeitos benéficos do nitrogênio sobre as propriedades dos aços sejam conhecidos, a introdução desse elemento em teores elevados não é trivial. No presente trabalho, discute-se uma seqüência de processamento envolvendo a nitretação a plasma e a solubilização, objetivando o enriquecimento superficial de nitrogênio em um aço inoxidável austenítico (ISO 5832-1). Para a nitretação, foram estudadas três temperaturas (630, 750 e 870 °C) e três tempos (1h, 3h e 5h), totalizando nove diferentes condições de nitretação. Os parâmetros de solubilização foram definidos de forma a se obter uma camada com nitrogênio em solução sólida. Após o processamento, as amostras foram caracterizadas por microdureza, difratometria de Raios – X, microscopia ótica e eletrônica de varredura, medidas de tamanho de grão, variação de massa, espectroscopia de dispersão de energia (EDS), espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS), medidas magnéticas e de rugosidade superficial. Constatou-se que nas nitretações realizadas em temperaturas elevadas (750 e 870 °C), o crescimento da camada de compostos apresenta comportamento difusivo e que o aumento da temperatura gera a formação de menores quantidades de nitretos de cromo, promovendo também o desaparecimento dos nitretos de ferro da superfície do material. Os parâmetros de solubilização são dependentes da espessura, da morfologia e da estabilidade dos nitretos presentes na camada de nitretos. Verificou-se também que o processamento a plasma de amostras polidas ($R_a = 0,07 \mu\text{m}$) na configuração cátodo causa aumento da rugosidade, entretanto não afeta os valores de molhabilidade. Após a solubilização obteve-se camada de até $450 \mu\text{m}$ com 0,45 % em peso de nitrogênio, modificando o valor inicial do PREN de 28,11 para 34,11. Esta modificação indica ganho de resistência à corrosão por pite. A camada enriquecida com nitrogênio teve aumento da dureza, de 208 para $271 \text{HV}_{0,05}$.

PALAVRAS-CHAVE

Modificação de superfície, Processo, Aço inoxidável, ISO 5832-1, Biomateriais, Nitretação a plasma.

ÁREA/SUB-ÁREA DE CONHECIMENTO

3.13.00.00 – 6 Engenharia Biomédica.

3.13.02.01 – 7 Biomateriais e Materiais Biocompatíveis.

3.03.00.00 – 2 Engenharia de Materiais e Metalúrgica.

3.03.03.06 – 0 Tratamento Térmicos, Mecânicos e Químicos.

3.05.00.00 – 1 Engenharia Mecânica.

3.05.05.05 – 4 Processos de Fabricação, Seleção Econômica.

2007

Nº: 26